



Débora Cristina Lopes Azeitona

Licenciada em Saúde Ambiental

Efeitos de Pré-tratamentos Térmicos na Digestão Anaeróbia Termófila de Resíduos de Casca de Batata

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Tecnologia e Segurança Alimentar

Orientador: Professor Doutor Nuno Lapa, Professor
Auxiliar da UNL/FCT/DCTB

Júri

Presidente: Prof. Doutora Benilde Simões Mendes
Arguente: Prof. Doutor João Cândido Barbosa Morais
Vogal: Prof. Doutor Nuno Carlos Lapa dos Santos Nunes



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro 2012

**EFEITOS DE PRÉ-TRATAMENTOS TÉRMICOS NA DIGESTÃO ANAERÓBIA
TERMÓFILA DE RESÍDUOS DE CASCA DE BATATA**

© Débora Cristina Lopes Azeitona

Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

À memória da minha avó.

AGRADECIMENTOS

Ao DCTB e à Professora Doutora Benilde Mendes, Professora Associada da UNL/FCT e Presidente do DCTB da UNL/FCT, pela disponibilidade demonstrada ao longo de todo o Mestrado e por ter permitido a realização do trabalho de dissertação.

Professor Doutor Nuno Lapa, Professor Auxiliar da UNL/FCT, pela orientação, disponibilidade, ajuda e todos os conhecimentos transmitidos ao longo da realização do trabalho laboratorial e escrito.

À Mestre Susana Santos, aluna de Doutoramento da UNL/FCT pelos conhecimentos transmitidos ao nível das técnicas laboratoriais desenvolvidas ao longo do decorrer do trabalho laboratorial, pela disponibilidade sempre demonstrada em ajudar em qualquer assunto, bem como na leitura e análise crítica do trabalho.

Professor Doutor João Morais, pela ajuda demonstrada durante a realização do trabalho laboratorial.

Ao Mestre Rui Barbosa, Aluno de Doutoramento da UNL/FCT e Bolseiro da FCT/MEC, pela ajuda no entendimento do método de determinação do Azoto Kjeldahl e pela ajuda prestada ao nível do *Office Excel*®.

LNEG-UEZ, em especial à Doutora Helena Lopes, por ter realizado a caracterização elementar do resíduo.

ETVO Valorsul pela disponibilidade na disponibilização de lama anaeróbia.

À Sr^a. Rita Braga, técnica do UNL/FCT/DCTB, pelo apoio e disponibilidade na realização de análises laboratoriais iniciais de azoto e fósforo.

Ao Luís Carapinha, colega de laboratório, um agradecimento pela ajuda e companheirismo durante o desenvolvimento dos procedimentos laboratoriais.

À minha família, e em especial à minha Mãe, pela compreensão, apoio, amor e todo o incentivo durante o meu percurso académico.

Sandra e Carla, amigas de Mestrado e companheiras de casa, muito obrigado por esta bonita amizade que se desenvolveu durante os dois anos de Mestrado. A vossa partilha, companheirismo e entajuda fez-me crescer, e com vocês voltaria a repetir tudo de novo.

Às Joanas, amigas do coração, e sempre disponíveis para dar apoio e motivação.

Por último, mas não menos importante, obrigado Daniel, por estares sempre presente, pela ajuda, incentivo, motivação e amizade incondicionais.

RESUMO

A digestão anaeróbia (DA) é um processo biotecnológico de valorização energética, que pode ser aplicado a resíduos. É realizada através de consórcios de microrganismos específicos que, atuando na ausência de oxigénio, degradam a estrutura dos substratos orgânicos complexos em compostos mais simples, até à produção de metano e dióxido de carbono.

A aplicação da DA a alguns resíduos agrícolas e agroindustriais é difícil, dada a reduzida disponibilidade desses substratos para sofrerem biodegradação. A submissão desses resíduos a pré-tratamentos, como é o caso dos pré-tratamentos térmicos, pode melhorar a biodisponibilidade desses substratos, aumentando o rendimento em biogás.

A presente dissertação teve como principal objetivo o estudo do efeito de diferentes pré-tratamentos aplicados a um resíduo de casca de batata, numa digestão anaeróbia termofílica. O resíduo foi submetido a um pré-tratamento mecânico que consistiu numa trituração até uma dimensão inferior a 2 mm. Foram depois aplicados pré-tratamentos térmicos que consistiram na autoclavagem do resíduo triturado, a 122°C, durante 20, 35 e 55 minutos: ensaios E122.20, E122.35 e E122.55, respetivamente. Foi também realizado um ensaio de controlo, em que os resíduos foram triturados, mas não foram submetidos a qualquer pré-tratamento térmico. O resíduo triturado e os resíduos resultantes de cada pré-tratamento foram submetidos separadamente a uma digestão anaeróbia a 50°C, num digestor do tipo CSTR. Para controlo das condições experimentais e para se estudar a evolução do processo de DA, foram quantificados diferentes parâmetros físico-químicos nos afluentes e efluentes do digestor anaeróbio, resultantes de cada ensaio.

Em todos os ensaios, incluindo o ensaio de controlo, obtiveram-se teores de CH₄ superiores a 87% (v/v), com um máximo de 93,4% (v/v) no ensaio E122.20. Os rendimentos mais elevados de produção de metano foram obtidos no ensaio E122.35, com 470 cm³.g⁻¹ CQO_{removida}, e no ensaio E122.55, com 470 cm³.g⁻¹ SV_{removidos}. Globalmente, o ensaio E122.35 apresentou rendimentos superiores, em biogás e em metano, aos do ensaio E122.20 e semelhantes aos do ensaio E122.55. Por estes motivos e devido ao menor consumo energético do que o ensaio E122.55, concluiu-se que o ensaio E122.35 foi o mais adequado para este tipo de resíduo, nas condições estudadas.

Palavras-chave: Digestão anaeróbia; Pré-tratamento térmico; Rendimento em biogás; Rendimento em metano; Resíduos de batata.

ABSTRACT

Anaerobic digestion (AD) is a biotechnological process of energy recovery that can be applied to several wastes. AD is accomplished by consortia of specific microorganisms, which acting in the absence of oxygen degrade the structure of the complex organic substrates to simpler compounds, to produce methane and carbon dioxide.

The AD application to some agricultural and agro-industrial residues is sometimes difficult, given the limited availability of these substrates to undergo biodegradation. By submitting these residues to pre-treatments, such as thermal pre-treatments, the bioavailability of these substrates can be improved, increasing the biogas yield.

This work aimed to study the effect of different pre-treatments applied to a potato peel residue, in a thermophilic anaerobic digestion. The residue was subjected to a mechanical pre-treatment by grinding it to a size below 2 mm. Thermal pre-treatments consisting of autoclaving the ground residue in a temperature of 122 °C for 20, 35 and 55 minutes were then applied: trials E122.20, E122.35 and E122.55, respectively. A control assay was also performed, in which the waste was ground, but it was not subjected to any thermal pre-treatment. The ground residue and those resulting from each thermal pre-treatment were separately subjected to an anaerobic digestion at 50 °C in a CSTR-type reactor. To control the experimental conditions and to study the AD process evolution, different physico-chemical parameters were quantified in the influent and effluent of the anaerobic digester resulting from each trial.

In all the trials, including the control assay, CH₄ percentages higher than 87.0% (v/v) were obtained, with the highest concentration of 93.4% (v/v) being registered in the trial E122.20. The highest yields of methane production were recorded in the trial E122.35 with 470 cm³.g⁻¹ COD_{removed}, and in the trial E122.55 with 470 cm³.g⁻¹ VS_{removed}. Globally, the trial E122.35 has shown higher production yields for biogas and methane than the trial E122.20 and similar yields to the trial E122.55. For these reasons and due to the lower energy consumption than the trial E122.55, the assay E122.35 was considered to be the most suitable for this type of residue, under the experimental conditions studied.

Keywords: Anaerobic digestion; Biogas yield; Methane yield; Potato peel waste; Thermal pre-treatments.

ÍNDICE DE MATÉRIAS

| | | |
|-------|--|----|
| 1. | Introdução..... | 1 |
| 1.1 | Nota Introdutória..... | 1 |
| 1.2 | Digestão anaeróbia..... | 2 |
| 1.2.1 | Hidrólise | 5 |
| 1.2.2 | Acidogénese | 6 |
| 1.2.3 | Acetogénese..... | 7 |
| 1.2.4 | Metanogénese | 7 |
| 1.3 | Microbiologia..... | 9 |
| 1.3.1 | Bactérias Fermentativas..... | 9 |
| 1.3.2 | Bactérias Acetogénicas..... | 9 |
| 1.3.3 | Bactérias Metanogénicas | 10 |
| 1.3.4 | Bactérias Sulfato-redutoras..... | 12 |
| 1.4 | Fatores que condicionam a digestão anaeróbia..... | 12 |
| 1.4.1 | Temperatura..... | 13 |
| 1.4.2 | pH | 16 |
| 1.4.3 | Alcalinidade..... | 17 |
| 1.4.4 | Potencial Redox..... | 18 |
| 1.4.5 | Macro e Micro nutrientes | 18 |
| 1.4.6 | Presença de inibidores ou compostos tóxicos..... | 19 |
| 1.5 | Alguns Parâmetros Operacionais | 23 |
| 1.5.1 | Teor de Sólidos..... | 23 |
| 1.5.2 | Tempos de Retenção Hidráulico e de Sólidos | 24 |
| 1.5.3 | Mistura/Agitação | 25 |
| 1.6 | Pré-Tratamentos dos Substratos Orgânicos Submetidos a DA | 25 |
| 1.6.1 | Pré-Tratamentos Térmicos | 26 |
| 1.6.2 | Pré-Tratamentos Mecânicos | 28 |
| 1.6.3 | Pré-Tratamentos Químicos..... | 28 |
| 1.6.4 | Pré-Tratamentos Biológicos e Enzimáticos..... | 30 |
| 1.7 | Biogás | 30 |
| 1.8 | Produção de Biogás em Portugal e no Mundo..... | 32 |
| 1.9 | Digestão anaeróbia de resíduos de batata | 34 |
| 1.10 | Objetivo da Presente Dissertação..... | 37 |
| 2. | Material e Métodos..... | 39 |
| 2.1 | Resíduos de Batata: Proveniência e Caracterização | 40 |
| 2.1.1 | Determinação do teor em Humidade | 41 |
| 2.1.2 | Determinação do Teor em Sólidos | 42 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 2.1.3 | Determinação da CQO..... | 44 |
| 2.1.4 | Determinação da CBO ₅ | 45 |
| 2.1.5 | Determinação do Azoto <i>Kjeldahl</i> | 46 |
| 2.1.6 | Determinação do Fósforo Total | 48 |
| 2.1.7 | Caracterização elementar..... | 50 |
| 2.2 | Unidade Laboratorial de Digestão Anaeróbia..... | 50 |
| 2.3 | Ensaio de Digestão Anaeróbia, Controlo e Funcionamento do Digestor | 54 |
| 2.3.1 | Pré-tratamentos dos resíduos de casca de batata | 56 |
| 2.3.2 | Alimentação do Digestor Anaeróbio | 57 |
| 2.3.3 | Decurso dos Ensaio de Digestão Anaeróbia | 58 |
| 2.3.4 | Caracterização dos Afluente e Efluente do Digestor Anaeróbio | 59 |
| 2.3.5 | Quantificação e Caracterização do Biogás | 62 |
| 2.3.6 | Parâmetros de eficiência de remoção de matéria orgânica e de rendimento do biogás | 64 |
| 3. | Resultados e Discussão..... | 67 |
| 3.1 | Caracterização do resíduo de casca de batata | 67 |
| 3.2 | Ensaio de digestão anaeróbia | 71 |
| 3.2.1 | Ensaio sem pré-tratamento térmico | 71 |
| 3.2.2 | Ensaio E122.20..... | 80 |
| 3.2.3 | Ensaio E122.35..... | 89 |
| 3.2.4 | Ensaio E122.55..... | 96 |
| 3.2.5 | Comparação dos principais resultados dos ensaios de digestão anaeróbia..... | 104 |
| 4. | Conclusões..... | 111 |
| 5. | Trabalho Futuro | 115 |
| 6. | Referências Bibliográficas..... | 117 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1.1- Diagrama das etapas do processo de DA..... | 4 |
| Figura 1.2- Esquema representativo da etapa da hidrólise..... | 5 |
| Figura 1.3- Esquema representativo da etapa da acidogénese..... | 6 |
| Figura 1.4- Esquema representativo da etapa da acetogénese..... | 7 |
| Figura 1.5- Esquema representativo da etapa da metanogénese..... | 8 |
| Figura 1.6- Esquema do processo de produção de energia a partir do biogás proveniente da DA..... | 32 |
| Figura 1.7- Produção de eletricidade a partir do biogás e capacidade de instalação acumulada..... | 33 |
| Figura 2.1- Resíduo de casca de batata..... | 41 |
| Figura 2.2- Digestor Termofílico..... | 52 |
| Figura 2.3- Bomba peristáltica de dupla-cabeça e Controlador de Temperatura, pH e Potencial redox..... | 53 |
| Figura 2.4- Coluna de receção e medição de biogás..... | 53 |
| Figura 2.5- Representação Esquemática do digestor anaeróbio termofílico CSTR e coluna de retenção e medição do volume de biogás..... | 55 |
| Figura 2.6- Resíduo de casca de batata triturado..... | 56 |
| Figura 3.1- Variação da temperatura média e desvios-padrão no digestor anaeróbio, nos dois replicados do ensaio sem pré-tratamento térmico do resíduo..... | 73 |
| Figura 3.2- Variação do pH médio e desvios-padrão no digestor anaeróbio, nos dois replicados do ensaio sem pré-tratamento térmico do resíduo..... | 74 |
| Figura 3.3- Variação do potencial redox médio e desvios-padrão no digestor anaeróbio, nos dois replicados do ensaio sem pré-tratamento térmico do resíduo..... | 75 |
| Figura 3.4- Composição média e desvios-padrão do biogás, em CH ₄ , CO ₂ e O ₂ , nos dois replicados do ensaio sem pré-tratamento térmico do resíduo..... | 76 |
| Figura 3.5- Composição média e desvios-padrão do biogás em H ₂ S, CO e H ₂ dos dois replicados do ensaio sem pré-tratamento térmico do resíduo..... | 77 |
| Figura 3.6- Produção média diária e desvios-padrão de metano no ensaio sem pré-tratamento térmico..... | 79 |
| Figura 3.7- Variação da temperatura média e desvios-padrão no digestor anaeróbio, nos dois replicados do ensaio E122.20..... | 82 |
| Figura 3.8- Variação do pH médio e desvios-padrão no digestor anaeróbio, nos dois replicados do ensaio E122.20..... | 83 |
| Figura 3.9- Variação do potencial redox médio e desvios-padrão no digestor anaeróbio, nos dois replicados do ensaio E122.20..... | 84 |
| Figura 3.10- Composição média e desvios-padrão do biogás, em CH ₄ , CO ₂ e O ₂ , nos dois replicados do ensaio E122.20..... | 85 |
| Figura 3.11- Composição média e desvios-padrão do biogás em H ₂ S, CO e H ₂ dos dois replicados do ensaio E122.20..... | 85 |
| Figura 3.12- Produção média diária e desvios-padrão de metano no ensaio E122.20..... | 87 |
| Figura 3.13- Variação da temperatura média e desvios-padrão no digestor anaeróbio, nos dois replicados do ensaio E122.35..... | 91 |
| Figura 3.14- Variação do pH médio e desvios-padrão no digestor anaeróbio, nos dois replicados do ensaio E122.35..... | 91 |
| Figura 3.15- Variação do potencial redox médio e desvios-padrão no digestor anaeróbio, nos dois replicados do ensaio E122.35..... | 92 |

| | |
|--|-----|
| Figura 3.16- Composição média e desvios-padrão do biogás, em CH ₄ , CO ₂ e O ₂ , nos dois replicados do ensaio E122.35..... | 93 |
| Figura 3.17- Composição média e desvios-padrão do biogás em H ₂ S, CO e H ₂ dos dois replicados do ensaio E122.35..... | 94 |
| Figura 3.18- Produção média diária e desvios-padrão de metano no ensaio E122.35. | 96 |
| Figura 3.19- Variação da temperatura média e desvios-padrão no digestor anaeróbio, nos dois replicados do ensaio E122.55..... | 98 |
| Figura 3.20- Variação do pH médio e desvios-padrão no digestor anaeróbio, nos dois replicados do ensaio E122.55. | 99 |
| Figura 3.21- Variação do potencial redox médio e desvios-padrão no digestor anaeróbio, nos dois replicados do ensaio E122.35. | 100 |
| Figura 3.22- Composição média e desvios-padrão do biogás, em CH ₄ , CO ₂ e O ₂ , nos dois replicados do ensaio E122.55..... | 101 |
| Figura 3.23- Composição média e desvios-padrão do biogás em H ₂ S, CO e H ₂ dos dois replicados do ensaio E122.55..... | 101 |
| Figura 3.24- Produção média diária e desvios-padrão de metano no ensaio E122.55. | 103 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 1.1- Potencial de produção de metano de algumas culturas vegetais..... | 2 |
| Tabela 1.2- Grupos de bactérias e fases distintas no processo de DA. | 9 |
| Tabela 1.3- Condições ótimas para o processo de digestão anaeróbia..... | 13 |
| Tabela 1.4- Gama de temperaturas da digestão anaeróbia. | 14 |
| Tabela 1.5- Efeitos da amónia na DA. | 22 |
| Tabela 1.6- Principais características do biogás..... | 31 |
| Tabela 1.7- Composição da pele de batata crua. | 35 |
| Tabela 2.1- Quadro resumo dos métodos analíticos utilizados na caracterização elementar do resíduo de casca de batata. | 50 |
| Tabela 2.2- Resumo dos pré-tratamentos aplicados ao resíduo de casca de batata..... | 57 |
| Tabela 3.1 - Caracterização do resíduo de casca de batata..... | 67 |
| Tabela 3.2- Caracterização elementar dos resíduos de casca de batata..... | 67 |
| Tabela 3.3- Caracterização dos afluentes (A) e efluentes (ET) dos dois replicados do ensaio sem pré-tratamento térmico do resíduo, mas com trituração..... | 71 |
| Tabela 3.4- Quantificação média do volume de biogás, volume de metano e caudal diário de metano do ensaio sem pré-tratamento térmico do resíduo. | 78 |
| Tabela 3.5- Rendimentos de produção de biogás e metano em termos de CQO e SV removidos do ensaio sem pré-tratamento térmico do resíduo..... | 79 |
| Tabela 3.6- Caracterização do afluentes e do efluente dos dois replicados do ensaio E122.20 (trituração e autoclavagem do resíduo a 122°C, durante 20 min). | 80 |
| Tabela 3.7- Quantificação média do volume de biogás, volume de metano e caudal diário de metano do ensaio E122.20. | 86 |
| Tabela 3.8- Rendimentos de produção de biogás e metano em termos de CQO removida e SV removidos do ensaio E122.20. | 88 |
| Tabela 3.9 – Caracterização dos afluentes e efluentes dos dois replicados do ensaio E122.35 (trituração e autoclavagem do resíduo a 122°C, durante 35 minutos)..... | 89 |
| Tabela 3.10- Quantificação média do volume de biogás, volume de metano e caudal diário de metano do ensaio E122.35. | 95 |
| Tabela 3.11- Rendimentos de produção de biogás e metano em termos de CQO removida e SV removidos do ensaio E122.35. | 96 |
| Tabela 3.12 – Caracterização dos afluentes e efluentes dos dois replicados do ensaio E122.55 (trituração e autoclavagem do resíduo a 122°C, durante 55 min). | 97 |
| Tabela 3.13- Quantificação média do volume de biogás, volume de metano e caudal diário de metano do ensaio E122.55. | 102 |
| Tabela 3.14- Rendimentos de produção de biogás e metano em termos de CQO removido e SV removidos do ensaio E122.55. | 104 |
| Tabela 3.15- Resumo dos parâmetros médios de controlo avaliados durante os ensaios de digestão anaeróbia. | 106 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOGIA

A - Afluente

AOV - Ácidos orgânicos voláteis

bh - Base húmida

bs - Base seca

C – Carbono

$Carga_{CQOt}$ - Carga orgânica de Carência Química de Oxigênio total

$Carga_{SV}$ - Carga de Sólidos Voláteis

CBO₅ - Carência Bioquímica de Oxigênio

CBO_{5t} - Carência Bioquímica de Oxigênio total

CH₄ – Metano

CO₂ – Dióxido de Carbono

CQO - Carência Química de Oxigênio

CQOs - Carência Química de Oxigênio Solúvel

CQOt – Carência Química de Oxigênio total

CSTR - *Continuous stirred tank reactor* (Reator biológico de mistura completa)

DA - Digestão anaeróbia

DCTB - Departamento de Ciência e Tecnologia da Biomassa

E – Ensaio

$Eficiência\ remoção_{CQOt}$ - Eficiência de remoção de Carência Química de Oxigênio total

$Eficiência\ remoção_{SV}$ - Eficiência de remoção de Sólidos Voláteis

ET - Efluente Termofílico

ETAR - Estações de Tratamento de Águas Residuais

FAO/WHO - *Food and Agriculture Organization/World Health Organization*

FCT - Faculdade de Ciência e Tecnologia

g - Força centrífuga

h - Teor de humidade

IAA - Indústria Agroalimentar

L - Litros

LEL - *Lower Explosive Limit*

LNEG - Laboratório Nacional de Energia e Geologia

n - Número de replicados

n.a. – Não aplicável

n.d.- Não determinado

O₂ – Oxigênio

OHPA - *Obligate hydrogen producing acetogens*

P – Fósforo

Pmd_{CH_4} - Produção média diária de metano

ppm - Parte por milhão

Q_{CH_4} - Caudal diário de metano

rpm - Rotações por minuto

RSU - Resíduos sólidos urbanos

S - Enxofre

SF - Sólidos Fixos

ST - Sólidos Totais

SV - Sólidos Voláteis

tep - Tonelada equivalente de petróleo

TRH - Tempo de retenção hidráulico

TRS - Tempo de retenção de sólidos

UEZ - Unidade de Emissões Zero

UNL - Universidade Nova de Lisboa

V_{CH_4} : Volume de metano

$V_{biogás}$: - Volume do biogás

\bar{x} - Média

σ - Desvio-padrão

$\eta_{CH_4} (CQOt\ removida)$ - Rendimento de produção de metano relativamente à Carência Química de Oxigénio total removida

$\eta_{CH_4} (SV\ removidos)$ - Rendimento de produção de metano relativamente aos Sólidos Voláteis removidos

$\eta_{biogás} (CQOt\ removida)$ - Rendimento de produção de biogás relativamente á Carência Química de Oxigénio total removida

$\eta_{biogás} (SV\ removidos)$ - Rendimento de produção de biogás relativamente aos Sólidos Voláteis removidos.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Nota Introdutória

A utilização da Digestão Anaeróbia (DA) no tratamento de efluentes orgânicos, quer líquidos quer sólidos, e na produção de energia renovável é, para além de desejável, imperativa, uma vez que esta tecnologia conhece hoje um forte desenvolvimento técnico-científico, nos seus vários domínios, podendo dar uma resposta bastante adequada aos problemas de escoamento, tratamento e valorização energética de efluentes e resíduos orgânicos, que se colocam nas sociedades industrializadas (Ferreira, 2010). Os resíduos sólidos orgânicos são atualmente um problema ambiental importante. A produção de resíduos de fruta e legumes constitui também um problema crescente ao nível dos aterros municipais, devido à sua elevada biodegradabilidade (Bouallagui *et al.*, 2005). Segundo Khalid *et al.* (2011) atualmente existem vários métodos disponíveis para o tratamento destes resíduos orgânicos, contudo este autor sugere que a DA surge como a alternativa mais promissora.

O biogás, um dos produtos resultantes da DA representa, nos dias de hoje, um pequeno mas crescente papel na temática das energias renováveis. Este tem sido correntemente obtido através do tratamento e estabilização de lamas de Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR). Contudo, ao longo dos anos, o biogás tem mostrado ser uma fonte de energia renovável estável, especialmente através do uso de biomassa (Braun *et al.*, 2011). Atualmente um grande número de plantas e de materiais vegetais têm sido estudados quanto ao seu potencial para a produção de metano. Variedades como o trevo, os cereais, o milho e o girassol mostraram ser viáveis para a produção de metano. Outras espécies como o linho, a batata, a beterraba, a couve, o nabo, e a alcachofra foram também testados com sucesso (Braun *et al.*, 2011). Na Tabela 1.1 encontram-se descritos os potenciais de produção de metano para algumas culturas vegetais.

Os produtos resultantes da conversão do metano em energia são menos prejudiciais para o ambiente do que os resultantes da produção dessa mesma energia através de processos convencionais, que utilizam como recursos energéticos o petróleo, o carvão ou a cisão nuclear (Carvalho *et al.*, 2011).

Tabela 1.1- Potencial de produção de metano de algumas culturas vegetais (Braun *et al.*, 2011).

| Cultura Vegetal | Metano (m³.t SV⁻¹) | Cultura Vegetal | Metano (m³.t SV⁻¹) |
|-----------------------------|---|------------------------|---|
| Milho | 205-450 | Cevada | 353-658 |
| Trigo (grão) | 384-426 | Triticale | 337-555 |
| Aveia | 250-295 | Sorgo | 295-372 |
| Centeio (grão) | 283-492 | Alfafa | 340-500 |
| Relva | 298-467 | Sorgo do Sudão | 213-303 |
| Erva de Trevo | 290-390 | Capim Amarelo | 340-430 |
| Trevo Vermelho | 300-350 | Azevém | 390-410 |
| Trevo | 345-350 | Urtigas | 120-420 |
| Cânhamo | 355-409 | Miscanthus | 179-218 |
| Linho | 212 | Ruibarbo | 320-490 |
| Girassol | 154-400 | Nabo | 314 |
| Alcachofra | 300-370 | Couve | 240-334 |
| Ervilhas | 390 | Joio do Trigo | 270-316 |
| Batatas | 276-400 | Palha | 242-324 |
| Beterraba sacarina | 236-381 | Folhas | 417-453 |
| Beterraba forrageira | 420-500 | Colza | 240-340 |

A poluição resultante da queima do biogás para a produção de energia é menos nociva para o ambiente do que a libertação desse mesmo biogás para a atmosfera que se verifica nos sistemas naturais, muitas vezes em consequência do efeito das descargas de efluentes industriais, ou mesmo em alguns processos de tratamento, tais como os aterros sanitários de resíduos sólidos (Ferreira, 2010).

Nesta dissertação pretendeu-se estudar a aplicação da DA em resíduos de casca de batata, o qual corresponde a um subproduto de uma indústria portuguesa agro-alimentar do sector do processamento da batata para aperitivos. Deste modo foram testados diferentes pré-tratamentos aplicados ao resíduo de casca de batata, de forma a otimizar a produção de biogás, e consequentemente a produção de metano.

1.2 Digestão anaeróbia

A DA é um processo realizado por determinados microrganismos específicos, que atuam na ausência de oxigénio (O₂), e que degradam a estrutura de substratos orgânicos complexos, produzindo compostos simples como o metano (CH₄) e o dióxido de carbono (CO₂). Simultaneamente, os microrganismos presentes asseguram ainda a produção de energia necessária ao seu próprio crescimento e reprodução (CCE, 2000). Este processo permite que a

maior parte dos resíduos orgânicos possam ser transformados, biologicamente, em estruturas mais simples, na ausência de oxigénio (Khalid *et al.*, 2011).

A DA ocorre naturalmente, por exemplo, em aterros de resíduos sólidos municipais, onde a libertação do gás metano e a libertação do dióxido de carbono para a atmosfera (Khalid *et al.*, 2011), ocorrem de forma pouco controlada, contribuindo deste modo para o efeito de estufa. Contudo, sob condições controladas, nomeadamente em digestores anaeróbios, o mesmo processo apresenta um elevado potencial de produção de substâncias úteis, entre as quais se encontram a fração líquida, designada por digerido, rica em nutrientes, a fração sólida, denominada por composto anaeróbio, rica em carbono (C) e a fração gasosa, designada por biogás, que pode ser valorizada energeticamente para a produção de outras formas de energia (eletricidade, calor, vapor, energia mecânica, entre outras) (Bouallagui *et al.*, 2005; Nasir *et al.*, 2012).

A DA representa uma oportunidade para diminuir a poluição ambiental e ao mesmo tempo fornecer biogás e fertilizantes orgânicos às atividades agrícolas e de jardinagem (Khalid *et al.*, 2011). Permite ainda uma elevada taxa de estabilização dos resíduos submetidos ao tratamento, uma menor produção de lamas do que os processos aeróbios, devido ao menor rendimento celular, baixas necessidades nutricionais e não requer o fornecimento de oxigénio (McCarty, 1964). Apresenta um melhor balanço energético do que os processos aeróbios e a biomassa apresenta ainda atividade biológica após vários meses de paragem do digestor (Lapa, 2011).

No que concerne ao processo biológico, a conversão efetiva dos materiais orgânicos mais complexos em metano e dióxido de carbono depende da atividade combinada e equilibrada de diferentes populações de microrganismos, essencialmente constituídas por diversos géneros de bactérias anaeróbias facultativas e anaeróbias estritas (CCE, 2000). Da atividade coordenada destes diferentes microrganismos, a DA, como um todo, resulta num processo estável. A decomposição anaeróbia de compostos orgânicos, levada a cabo pelos microrganismos, pode ser descrita como um processo de sete passos, tal como se apresentam na Figura 1.1 (CCE, 2000).

Neste processo ocorrem uma série de reações metabólicas: a hidrólise; a acidogénese; a acetogénese e a metanogénese (Deublein and Steinhauser, 2008; Weiland, 2010; Khalid *et al.*, 2011).

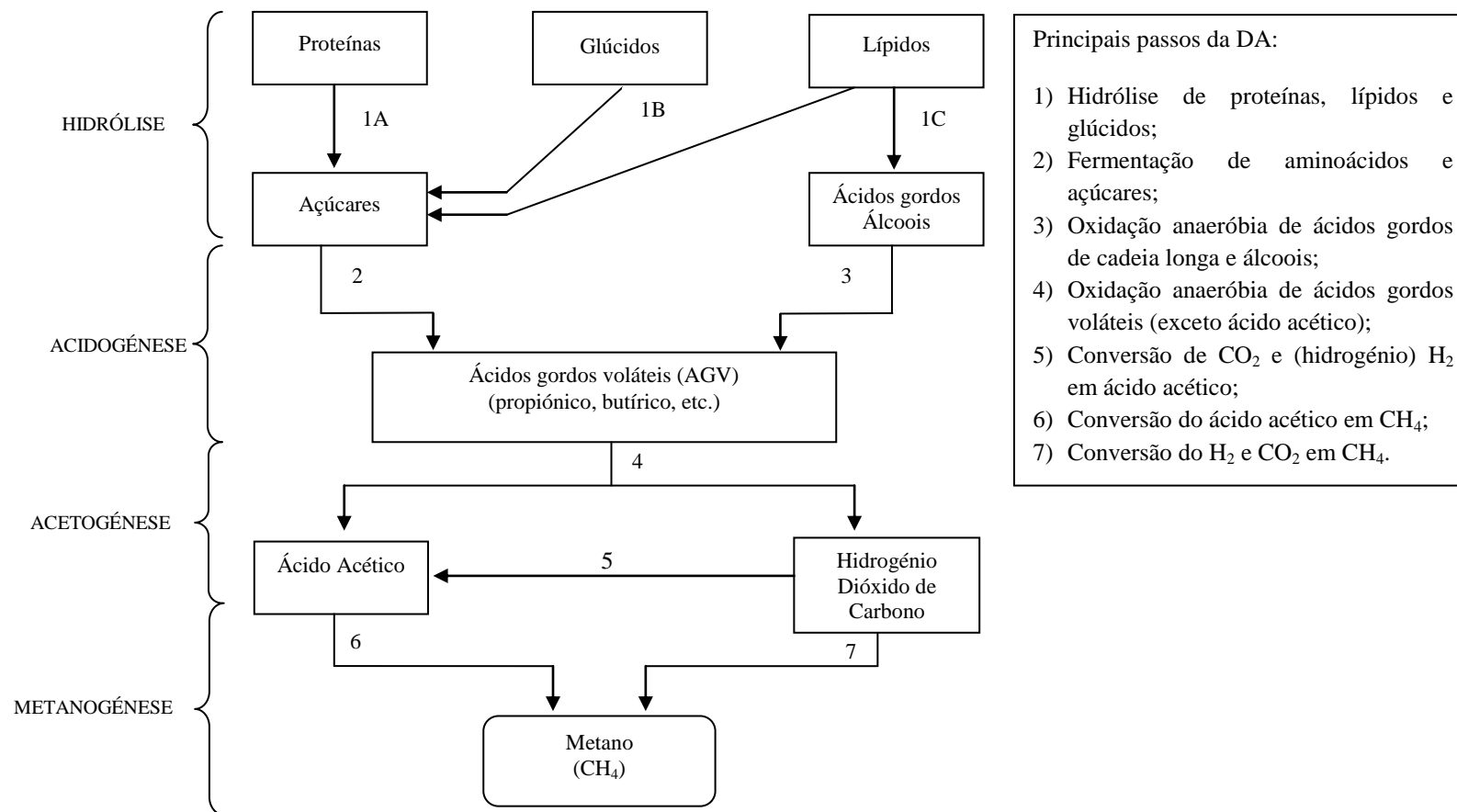


Figura 1.1- Diagrama das etapas do processo de DA (CCE, 2000).

A hidrólise e a acidogénese, bem como a acetogénese e a metanogénese, estão fortemente interligadas. Se as duas primeiras fases (hidrólise e acidogénese) se desenvolverem muito rapidamente, há um aumento da proporção de CO₂ no biogás, ocorre um aumento da concentração de Ácidos Gordos Voláteis (AGV) e o valor do pH desce abaixo de 7,0. A fermentação ácida irá então prolongar-se também nas fases de acetogénese e da metanogénese.

Na presença de produtos biologicamente difíceis de degradar, a fase da hidrólise limitará a taxa de degradação do substrato, uma vez que a hidrólise se torna mais lenta, devido à baixa acessibilidade do substrato (Deublein and Steinhauser, 2008).

1.2.1 Hidrólise

Na hidrólise (Figura 1.2), a matéria orgânica insolúvel e os compostos com elevado peso molecular, tais como proteínas, lípidos, glúcidos e ácidos nucleicos, são degradados em substâncias orgânicas solúveis em água, nomeadamente em aminoácidos, açúcares, ácidos gordos de cadeia longa, entre outros (Parawira *et al.*, 2005; Deublein and Steinhauser, 2008; Monte, 2010). A degradação destes compostos é efetuada a partir da libertação para o meio, pelas bactérias anaeróbias estritas ou facultativas, de enzimas extracelulares: celulases; amilases; proteases; lipases (Deublein and Steinhauser, 2008). Estas exoenzimas decompõem as moléculas complexas em compostos mais simples, uma vez que as bactérias não têm capacidade para assimilar material orgânico na forma particulada, permitindo assim a entrada destes compostos no interior das células (Parawira *et al.*, 2005).

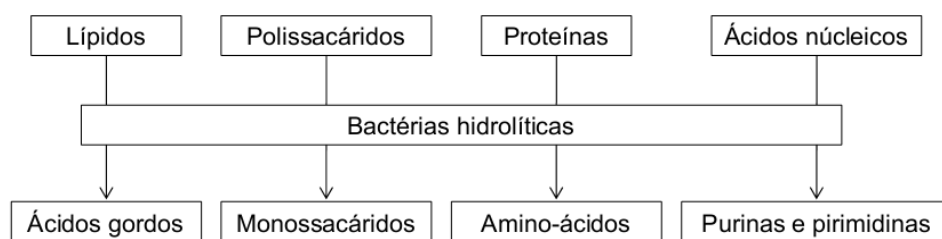


Figura 1.2- Esquema representativo da etapa da hidrólise (Alves e Mota, 2007; Lapa, 2011).

A hidrólise dos glúcidos ocorre em algumas horas, enquanto que a hidrólise das proteínas e dos lípidos ocorrem em períodos de alguns dias ou meses. Os compostos lenhocelulósicos e a lenhina são degradados lentamente ao longo do tempo e de forma incompleta (Deublein and Steinhauser, 2008). A duração desta etapa é, tipicamente, de 2 ou 3 dias para os compostos facilmente biodegradáveis (Monte, 2010).

De uma maneira geral, a maioria do material orgânico solúvel no digestor é convertido em Ácidos Orgânicos Voláteis (AOV), através da fermentação, e eventualmente processados em biogás, através da acetogénese e da metanogénese, em conjunto (Li *et al.*, 2011). Assim, a etapa da hidrólise é habitualmente considerada como sendo a etapa limitante de todo o processo anaeróbio (Kim *et al.*, 2003; Parawira *et al.*, 2004a; Bougrier *et al.*, 2006; Ferrer *et al.*, 2008; Bordeleau and Droste, 2011) a qual determina a eficiência de conversão do substrato em biogás (Li *et al.*, 2011). Os microrganismos responsáveis pela hidrólise são as bactérias hidrolíticas.

1.2.2 Acidogénese

As substâncias formadas na etapa da hidrólise ficam disponíveis para penetrar nas células das bactérias anaeróbias, onde ocorre a sua fermentação. São convertidas em AOV e álcoois (Lapa, 2011). Esta fase do processo de estabilização anaeróbia é designada por acidogénese (Figura 1.3), e é realizada por bactérias acidogénicas (CCE, 2000).

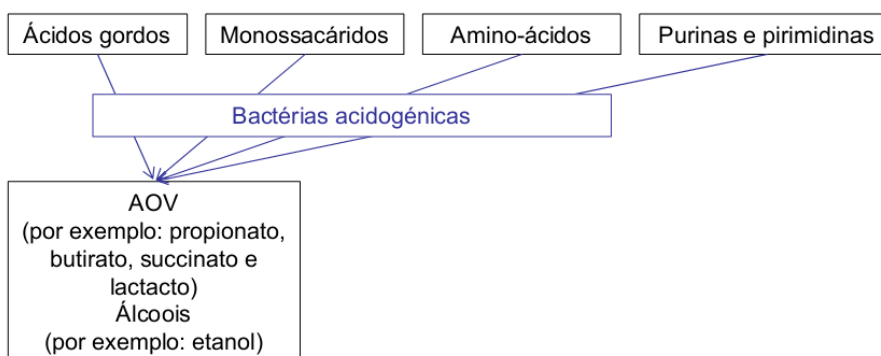


Figura 1.3- Esquema representativo da etapa da acidogénese (Alves e Mota, 2007; Lapa, 2011).

Os monómeros formados na fase hidrolítica são utilizados nesta etapa pelas diferentes bactérias e são consequentemente degradados em ácidos orgânicos de cadeia curta, tais como o ácido butírico, o ácido propiónico, o acetato, o ácido acético, álcoois, o hidrogénio e o dióxido de carbono. A concentração dos iões de hidrogénio formados vai afetar o tipo de produtos da fermentação. Quanto mais elevada for a pressão parcial do hidrogénio, tanto mais compostos reduzidos serão formados, como o acetato (Deublein and Steinhauser, 2008).

1.2.3 Acetogénese

A terceira etapa do processo corresponde à acetogénese (Figura 1.4). Nesta etapa verifica-se maioritariamente a decomposição dos produtos da acidogénese (AOV, ácidos gordos, monossacáridos, aminoácidos, purinas/pirimidas) em acetato, formato, dióxido de carbono e hidrogénio (Lapa, 2011; Li *et al.*, 2011). Ocorre também a conversão do próprio dióxido de carbono e hidrogénio em acetato (CCE, 2000; Monte, 2010).

As bactérias envolvidas nesta fase são as bactérias homoacetogénicas e as bactérias sintróficas.

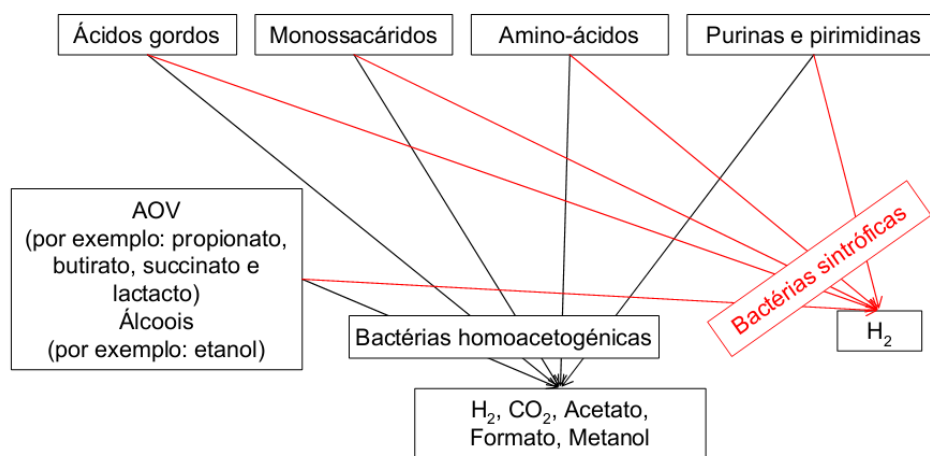


Figura 1.4- Esquema representativo da etapa da acetogénese (Alves e Mota, 2007; Lapa, 2011).

1.2.4 Metanogénese

Nesta última etapa, ocorre a degradação de substratos com baixo número de átomos de carbono (acetato, formato, metanol, dióxido de carbono e hidrogénio) (Figura 1.5). A metanogénese corresponde à fase final da estabilização anaeróbia e origina essencialmente metano, dióxido de carbono e água. As bactérias envolvidas nesta fase são bactérias metanogénicas, do reino das Arqueobactérias (Alves, 1998; Deublein and Steinhauser, 2008; Lapa, 2011). Esta etapa final é de extrema importância, uma vez que a remoção de H_2 é essencial para que as bactérias sintróficas permaneçam em atividade, de modo a que a acetogénese não seja bloqueada (CCE, 2000; Lapa, 2011).

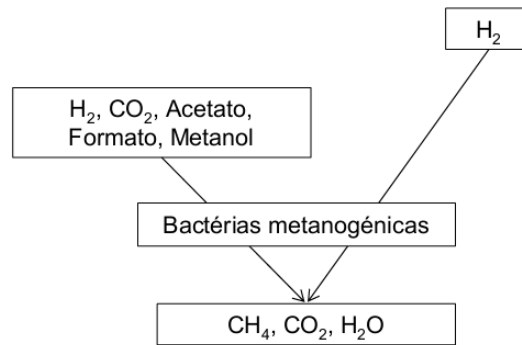


Figura 1.5- Esquema representativo da etapa da metanogénese (Alves e Mota, 2007; Lapa, 2011).

As reações envolvidas nessa etapa são as seguintes (Alves e Mota, 2007; Lapa, 2011):



Quando a metanogénese evolui favoravelmente, a fase acetogénica também se desenvolve sem problemas. Contudo, quando ocorrem problemas na fase acetogénica, a etapa da metanogénese é perturbada, ocorrendo a acidificação excessiva do líquido contido no digestor e a perturbação da produção de metano. Os problemas na fase acetogénica podem ocorrer quando as bactérias acetogénicas estabelecem preferencialmente relações simbióticas entre si, em vez de as estabelecerem com as espécies metanogénicas que utilizam o hidrogénio (Deublein and Steinhauser, 2008; Weiland, 2010).

1.3 Microbiologia

O processo de DA só é possível devido à presença, desenvolvimento e crescimento de bactérias anaeróbias, que se agrupam em três grandes grupos (Tabela 1.2).

Tabela 1.2- Grupos de bactérias e fases distintas no processo de DA (CCE, 2000).

| Grupo de bactérias | Fases | Passos |
|--------------------|--------------------------|--------|
| Fermentativas | Hidrólise Acidogénese | 1,2,3 |
| Acetogénicas | Acetogénese | 4 e 5 |
| Metanogénicas | Metanogénese | 6 e 7 |

Todo o processo é catalisado por uma vasta variedade de microrganismos que convertem as macromoléculas complexas em compostos de baixo peso molecular (Khalid *et al.*, 2011). Em cada etapa individual (hidrólise, acidogénese, acetogénese e metanogénese) estão envolvidos diferentes grupos de microrganismos, que atuam num consórcio, de forma coordenada, e que colocam diferentes exigências ao nível do ambiente no interior do digestor (Deublein and Steinhauser, 2008).

1.3.1 Bactérias Fermentativas

As bactérias fermentativas são responsáveis pelas duas primeiras fases do processo de DA, a hidrólise e a acidogénese (CCE, 2000). Estas bactérias podem também ser designadas por bactérias hidrolíticas e acidogénicas. Geralmente, a população fermentativa representa cerca de 90% da população bacteriana presente num digestor anaeróbio (Alves, 1998; Monte, 2010). As bactérias fermentativas têm tempos de duplicação curtos, pelo que se as substâncias presentes forem facilmente biodegradáveis, a hidrólise e a acidogénese não são limitantes no processo global da degradação anaeróbia (Alves, 1998). Se os substratos orgânicos forem de mais difícil biodegradação (lípidos, celulose, lenhinas, entre outros), as fases de hidrólise e acidogénese podem ser mais lentas e limitar as fases seguintes (acetogénese e metanogénese).

1.3.2 Bactérias Acetogénicas

As bactérias acetogénicas são responsáveis pela decomposição dos produtos resultantes da acidogénese, em acetato, H₂ e CO₂. Dentro desta população existem dois tipos de bactérias que

intervêm neste processo: as bactérias acetogénicas produtoras obrigatórias de hidrogénio e as bactérias acetogénicas utilizadoras de hidrogénio.

1.3.2.1 Bactérias Acetogénicas produtoras obrigatórias de hidrogénio

Estas bactérias são também designadas por bactérias sintróficas ou OHPA (*obligate hydrogen producing acetogens*) (Alves, 1998; Monte, 2010) e promovem a oxidação anaeróbia dos AGV em acetato e hidrogénio (Monte, 2010).

As bactérias sintróficas necessitam da presença de bactérias consumidoras de hidrogénio para efetuar as transformações, que de outro modo são termodinamicamente desfavoráveis. Normalmente tal associação é assegurada pelas bactérias metanogénicas hidrogenotróficas ou, no caso de existir sulfato no meio, pelas bactérias sulfato-redutoras (Alves *et al.*, 1995).

A acumulação de hidrogénio, resultante de um desequilíbrio entre a acidogénese e a metanogénese, pode conduzir rapidamente à inibição da oxidação dos ácidos gordos voláteis, sendo a oxidação do propionato o primeiro processo metabólico a ser afetado, observando-se uma acumulação deste AGV (CCE, 2000). Por isto, este AGV é considerado como um bom indicador do equilíbrio entre as fases da acidogénese e metanogénese.

1.3.2.2 Bactérias acetogénicas utilizadoras de hidrogénio

Este tipo de bactérias, que se encontra sempre presente em pequeno número na flora dos digestores anaeróbios, tem a capacidade de produzir acetato, propionato e butirato a partir de CO_2 e H_2 , contribuindo assim para a manutenção de uma baixa pressão parcial de hidrogénio no sistema. As reações envolvidas são termodinamicamente favoráveis (CCE, 2000).

1.3.3 Bactérias Metanogénicas

As bactérias metanogénicas são responsáveis pela etapa final do processo de DA. Convertem o acetato e a mistura de H_2 e CO_2 em metano. Ao contrário de alguns dos grupos de bactérias anteriormente referidos, estes são microrganismos estritamente anaeróbios, ou seja, apenas crescem e proliferam em ambientes sem oxigénio livre (CCE, 2000). As bactérias produtoras de metano multiplicam-se mais lentamente, apresentando uma velocidade de crescimento cerca de 5 vezes inferior às velocidades de crescimento de outros grupos de bactérias, como é o caso das

acetogénicas. Além dos substratos referidos (acetato, hidrogénio e dióxido de carbono), algumas bactérias metanogénicas são capazes de usar, como substratos, outros compostos como o metanol, metilaminas e metilsulfuretos, muito embora estas sejam reações de menor importância na maioria dos processos de DA (CCE, 2000).

Existem dois tipos principais de bactérias metanogénicas, de acordo com o tipo e substrato que utilizam: hidrogenotróficas (produzem metano através de H_2 e CO_2); acetoclásticas (utilizam o acetato como principal substrato) (CCE, 2000).

1.3.3.1 Bactérias metanogénicas hidrogenotróficas

A maioria das espécies produtoras de metano nos digestores são hidrogenotróficas. No entanto, estas bactérias são responsáveis por cerca de 30% do metano produzido nos digestores. Esta percentagem, apesar das condições termodinâmicas favoráveis da reação, é limitada pelas reduzidas quantidades de hidrogénio que normalmente se encontram num digestor anaeróbio.

As bactérias hidrogenotróficas têm tempos de duplicação mais curtos do que as acetoclásticas, pelo que desempenham um papel importante na fase de arranque do processo e em condições de picos de carga orgânica. Para além disso, o facto de removerem praticamente todo o hidrogénio do sistema faz com que sejam reguladoras da produção e composição de ácidos orgânicos no digestor (CCE, 2000).

1.3.3.2 Bactérias metanogénicas acetoclásticas

As bactérias metanogénicas acetoclásticas são fundamentalmente de dois géneros: *Methanosarcina* e *Methanosaeta*. Estas bactérias são responsáveis por cerca de 70% da produção de metano nos digestores. São também importantes no controlo do pH, pois ao removerem o ácido acético, produzem CO_2 que se dissolve no meio e, na presença de alcalinidade (essencialmente, carbonatos), forma uma solução tampão de bicarbonatos (CCE, 2000).

Estas bactérias representam o elo mais fraco de toda a cadeia de degradação anaeróbia no que respeita à sua resistência a condições adversas, tais como choques orgânicos, choques hidráulicos e presença de substâncias tóxicas (Monte, 2010).

1.3.4 Bactérias Sulfato-redutoras

Além dos grupos bacterianos anteriormente referidos, também as bactérias sulfato-redutoras assumem um lugar de destaque nos processos anaeróbios. As bactérias sulfato-redutoras competem com as bactérias metanogénicas pelo H_2 e pelo acetato que utilizam para reduzir os sulfatos presentes no meio (CCE, 2000).

Em ambientes com um elevado teor de sulfatos pode ocorrer a inibição da metanogénese, visto que as bactérias sulfato-redutoras irão competir com as bactérias metanogénicas pelos mesmos substratos (H_2 e acetato), mas em situação privilegiada, uma vez que apresentam velocidade de crescimento superior às bactérias metanogénicas. Além disso, produzem ácido sulfídrico que, em concentrações elevadas, é tóxico para as bactérias metanogénicas.

Em ambientes com um reduzido teor de sulfatos e em que a produção de ácido sulfídrico não atinja concentrações tóxicas para as bactérias metanogénicas, as bactérias sulfato-redutoras podem assumir um papel importante na manutenção da baixa pressão parcial do hidrogénio, contribuindo dessa forma para a estabilidade do processo de DA (CCE, 2000).

1.4 Fatores que condicionam a digestão anaeróbia

Devido à presença de uma vasta diversidade de microrganismos na DA, as exigências ambientais e nutricionais envolvidas são muito complexas. Uma melhor ou pior eficiência do processo de DA depende do tipo e da estabilidade das condições ambientais presentes. Estes fatores estão associados às próprias características do resíduo, que podem ou não ser corrigidos de forma a criar as condições ótimas para o desenvolvimento das bactérias. Na prática, esta situação não é muitas vezes possível ou viável de ser atingida, pois muitos digestores operam em condições pouco favoráveis à rápida adaptação e estabelecimento das populações microbianas, o que pode conduzir a rendimentos que ficam abaixo dos valores esperados (CCE, 2000).

Uma mudança de temperatura, alterações nos substratos ou nas suas concentrações podem conduzir a uma falha na produção de biogás. Estas perturbações podem durar três ou mesmo mais semanas, até que o sistema microbiológico se adapte de novo às novas condições e inicie a produção de biogás sem qualquer intervenção do exterior (Deublein and Steinhauser, 2008; Khalid *et al.*, 2011).

Uma vez que o processo anaeróbio é complexo e que envolve diferentes etapas de degradação da matéria orgânica, os microrganismos que nele participam são específicos para cada etapa e apresentam diferentes requisitos ambientais (Khalid *et al.*, 2011). Este é um processo simbiótico no qual existe uma dependência entre as diferentes populações de microrganismos na produção constante de determinados compostos que garantem a sua subsistência. De acordo com Deublein and Steinhauser (2008), as condições ambientais ótimas para todos os microrganismos envolvidos na degradação da matéria orgânica só podem ser alcançadas num digestor de dois-estágios, onde a hidrólise/acidificação e a acetogênese/metanogênese ocorrem em estágios separados.

Em digestores de um único estágio, as exigências das bactérias metanogênicas devem constituir a primeira prioridade, uma vez que, de outro modo, estes microrganismos não têm hipóteses de sobrevivência na mistura de culturas, porque são bactérias de crescimento lento e com maior sensibilidade aos fatores ambientais (McCarty, 1964; Deublein and Steinhauser, 2008). As condições consideradas ótimas para o processo da DA encontram-se descritas na Tabela 1.3.

Tabela 1.3- Condições ótimas para o processo de digestão anaeróbia (Deublein and Steinhauser, 2008).

| Parâmetro | Hidrólise/Acidogênese | Acetogênese/Metanogênese |
|-----------------|-----------------------|---|
| Temperatura | 25-35°C | Mesofílica: 32-42°C Termofílica: 50-58°C |
| pH | 5.2-6.3 | 6.7-7.5 |
| Razão C:N | 10-45 | 20-30 |
| Potencial Redox | +400 a -300mV | <-250mV |
| Razão C:N:P:S | 500:15:5:3 | 600:15:5:3 |
| Nutrientes | - | Ni, Co, Mo, Se |

1.4.1 Temperatura

A temperatura é um dos parâmetros que desempenha uma grande influência na DA. Este parâmetro afeta aspectos diretamente relacionados com a atividade biológica dos microrganismos presentes no digestor, nomeadamente a velocidade de crescimentos das bactérias, a produção de biogás, o grau de utilização do substrato, a duração do arranque e a capacidade de resposta a variações súbitas na carga afluente ao digestor (CCE, 2000). A influência da temperatura condiciona assim a da taxa de crescimento dos microrganismos envolvidos no processo, e consequentemente, a respetiva eficiência de conversão do substrato orgânico em biogás (Ferreira, 2010).

De acordo com a produção de biogás e a atividade dos microrganismos, distinguem-se normalmente três gamas de temperaturas de funcionamento de um digestor anaeróbio (Tabela 1.4).

Tabela 1.4- Gama de temperaturas da digestão anaeróbia (CCE, 2000).

| Gama de temperaturas | Intervalo (°C) |
|----------------------|----------------|
| Psicrófila | 15-25 |
| Mesófila | 30-40 |
| Termófila | 50-60 |

O aspeto mais relevante relacionado com as várias gamas de temperaturas de funcionamento e a categoria de microrganismos a elas associadas prende-se com a alteração do nível de especialização das bactérias, podendo aumentar ou reduzir a eficiência do processo biológico e, consequentemente a produção de biogás (Ferreira, 2010).

A maior parte dos microrganismos metanogénicos pertence à classe mesofílica, enquanto uma pequena parte pertence à gama termofílica (Deublein and Steinhauser, 2008). As bactérias metanogénicas são mais sensíveis a rápidas alterações na temperatura. Além disso, as bactérias metanogénicas adaptadas a temperaturas termofílicas são mais sensíveis do que bactérias mesofílicas a modificações da temperatura. Uma pequena variação na temperatura poderá levar a uma diminuição substancial da atividade microbiana. Por isso, a temperatura deverá ser mantida num intervalo de $\pm 2^{\circ}\text{C}$, caso contrário podem verificar-se perdas na produção de biogás acima dos 30% (Deublein and Steinhauser, 2008).

A temperatura mais favorável ao crescimento dos microrganismos anaeróbios é de 35°C , ou valores superiores a este, nomeadamente na gama dos 55°C . A temperaturas inferiores, ocorrem geralmente algumas dificuldades no funcionamento e, principalmente, no arranque do processo, devido às baixas velocidades de crescimento das bactérias. Para temperaturas abaixo dos 25°C , a velocidade de digestão decresce acentuadamente. No intervalo de 25 a 40°C , há um crescimento típico gradual da velocidade de degradação da matéria orgânica, apesar dos diferentes valores ótimos de temperatura das diversas populações de microrganismos envolvidos no processo. Para valores superiores a 45°C , ocorre um rápido declínio na velocidade de degradação, uma vez que se ultrapassou o limite de crescimento mesofílico (CCE, 2000).

Em regimes termofílicos, geralmente a 55°C , a produção de biogás pode ser cerca de 25 a 50% superior aos valores registados para a temperatura ótima da gama mesofílica (35°C). No entanto,

os microrganismos capazes de se desenvolverem na gama termofílica são limitados e apresentam taxas de conversão da matéria orgânica em material celular muito reduzida. São, portanto, mais susceptíveis a variações no regime e no tipo de alimentação, o que torna os processos termofílicos mais instáveis (CCE, 2000). Na prática, a opção mais adotada tem sido os digestores que funcionam no intervalo de 35 a 37°C (Kim *et al.*, 2006), uma vez que esta gama de temperaturas assegura as condições favoráveis de crescimento dos microrganismos e garante a melhor eficiência do processo, nas diversas situações de carga a que o digestor pode estar sujeito.

Estudos desenvolvidos por vários autores, utilizando resíduos sólidos urbanos, concluem que o regime termófilo apresenta rendimentos mais elevados do que qualquer um dos outros regimes, embora necessite de maiores exigências ao nível da análise do respetivo balanço energético (Ferreira, 2010). A gama de temperaturas termofílicas deve ser considerada, uma vez que conduz a taxas de reação mais rápidas, a taxas de produção de biogás mais elevadas, a um maior poder de destruição de microrganismos patogénicos (Kim *et al.*, 2006), a maiores taxas de degradação da matéria orgânica e, consequentemente, aos menores tempos de retenção hidráulicos (TRH) (ver secção 1.5.2) (Gavala *et al.*, 2003; Bouallagui *et al.*, 2004; Parawira *et al.*, 2007), à mais fácil separação sólido/líquido do resíduo digerido, e à menor produção de biomassa (CCE, 2000).

A gama termofílica apresenta, contudo, algumas desvantagens, uma vez que é um processo mais sensível a variações ambientais, nomeadamente, interrupções na alimentação, variações na temperatura e choques de carga, do que a gama mesofílica (Kim *et al.*, 2006; Parawira *et al.*, 2007). É um processo pouco estável, com elevadas necessidades energéticas para manter as temperaturas elevadas e com elevada concentração de AGV no efluente (Bouallagui *et al.*, 2004; Parawira *et al.*, 2007). Temperaturas termofílicas estão também relacionadas com episódios de inibição por amónia (Meena *et al.*, 2011).

Qualquer que seja a gama de temperaturas a que se trabalhe, a constância da temperatura do processo é uma condição necessária para que a DA seja estável. Alterações bruscas na temperatura, mesmo que apenas em alguns graus, podem perturbar o metabolismo dos microrganismos e implicar a necessidade de alguns dias de paragem para a recuperação do equilíbrio do sistema (CCE, 2000).

1.4.2 pH

O pH do meio é um parâmetro importante na atividade dos microrganismos. Vários autores (Khalid *et al.*, 2011; Meena *et al.*, 2011) consideram que o valor de pH ideal para o crescimento de bactérias metanogénicas, e consequentemente, para a formação de metano, se encontra em torno do valor 7,0. Por outro lado, Weiland (2010) considera que a produção de metano ocorre a um pH entre 6,5 e 8,5, com um intervalo ótimo que se encontra entre 7,0 e 8,0. Segundo este autor, este processo pode ser severamente inibido se o pH diminuir abaixo de 6,0 ou aumentar acima de 8,5. No entanto, os microrganismos metanogénicos são os mais sensíveis a variações deste parâmetro, já que as bactérias acidogénicas apresentam uma maior tolerância a valores baixos de pH, podendo a acidogénese continuar em situação de inibição da metanogénese. Os valores ótimos de pH para a população acidogénica situam-se entre 5,5 – 6,0 (CCE, 2000). O intervalo de pH ótimo para a fase de hidrólise e acidogénese encontra-se entre 5,5 e 6,5 (Khalid *et al.*, 2011; Meena *et al.*, 2011).

Em virtude das diferentes exigências dos microrganismos em termos de pH, muitas vezes torna-se aconselhável a divisão do processo anaeróbio em duas fases separadas: um primeiro digestor onde decorre a acidogénese com o pH da alimentação corrigido para valores adequados à população acidogénica, seguido de um digestor metanogénico onde o pH afluente é então corrigido para valores próximos da neutralidade (CCE, 2000).

Em processos com um único digestor, a correção do pH da alimentação faz-se normalmente no sentido de evitar a inibição da metanogénese, ou seja, para valores próximos de 7 (CCE, 2000). Khalid *et al.* (2011) estabeleceram uma gama de pH entre 6,8-7,2 como ideal para a DA. Ferreira (2010) refere que a gama entre 6,8 a 7,4 é a que normalmente se aplica para soluções de estágio único.

Além da influência no crescimento dos microrganismos, a variação do pH pode também interferir diretamente em reações químicas do meio, criando condições favoráveis à dissociação de compostos importantes para o processo de DA, tais como a amónia, os sulfuretos e os ácidos orgânicos (CCE, 2000). O valor do pH aumenta devido à acumulação de amónia durante o processo de degradação de proteínas, enquanto a acumulação de AGV provoca uma diminuição do valor de pH (McCarty, 1964; Weiland, 2010).

Se o pH diminuir para um valor abaixo de 6,5, a produção de AOV, pelas bactérias hidrolíticas, provoca uma diminuição adicional do pH e possivelmente ocorre uma cessação da fermentação (Deublein and Steinhäuser, 2008).

A estabilização do pH no processo biológico é principalmente influenciada pela composição do substrato, uma vez que a rápida acumulação de AOV pode promover um abaixamento de pH para níveis de inibição. A correção do pH poderá efetuar-se pela adição de produtos químicos alcalinos (Ferreira, 2010).

1.4.3 Alcalinidade

A alcalinidade é apresentada como uma medida do poder tampão do substrato submetido a digestão, que pode ser definida como a resistência que é oferecida à variação do pH (CCE, 2000). Este parâmetro é geralmente expresso em $\text{mg.CaCO}_3.\text{L}^{-1}$. Nos processos anaeróbios, a alcalinidade resulta da relação entre o dióxido de carbono produzido e os íons hidróxido, carbonatos e bicarbonatos existentes no digestor. Parte do CO_2 resultante do metabolismo dos microrganismos dissolve-se no meio, reagindo com os íons carbonato, dando origem a bicarbonato, de acordo com as seguintes reações químicas:



No equilíbrio, o grau de dissolução do CO_2 é proporcional à sua pressão parcial no biogás. Por outro lado, a conversão em bicarbonatos é função do pH do meio. Considera-se assim que a concentração em bicarbonatos, o valor de pH e a pressão parcial de CO_2 no biogás estão interrelacionados (CCE, 2000).

A presença em solução do cátion NH_4^+ permite a formação de bicarbonatos de amónia, aumentando desta forma a alcalinidade do meio. Assim, a alcalinidade depende também das características do substrato afluente ao digestor. Digestores alimentados com substratos com elevado teor em proteínas (compostos azotados) conduzem geralmente a maiores valores de alcalinidade (CCE, 2000).

A alcalinidade pode ser considerada como um indicador da estabilidade do processo, melhor do que o pH, na medida em que a acumulação de ácidos voláteis conduz a uma diminuição da alcalinidade total. No entanto, essa mesma acumulação não provoca uma variação sensível do pH, enquanto não for ultrapassado o poder tampão do meio (CCE, 2000).

Os valores normais de alcalinidade dependem das características do substrato e das condições de operação do digestor. Em condições normais de operação, os digestores devem apresentar níveis de alcalinidade total entre 2500 e 5000 mg $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ (McCarty, 1964; CCE, 2000; Lapa, 2011). No entanto, se este valor estiver sujeito a uma tendência de redução, é importante estar atento a alterações súbitas, as quais podem indicar desequilíbrios no processo de digestão (CCE, 2000).

1.4.4 Potencial Redox

O potencial redox (Eh) deve ser mantido a níveis baixos. Para monoculturas de bactérias metanogénicas é necessário um potencial redox igual ou inferior a -250 mV. Para manter estas condições, não devem ser fornecidos, através do afluente, agentes oxidantes, uma vez que estes podem causar aumento do valor do potencial redox no sentido de uma aproximação à gama de valores positivos (valores oxidantes) (Deublein and Steinhauser, 2008).

1.4.5 Macro e Micro nutrientes

A composição química do material celular reflete as necessidade dos microrganismos em nutrientes. Como tal para o crescimento e sobrevivência dos grupos específicos de microrganismos presentes no digestor, são necessários alguns macro e micronutriente (Weiland, 2010). Macronutrientes, como o carbono, fósforo (P) e o enxofre (S), são necessários em pequenas quantidades, devido ao facto de não se produzir biomassa em grandes proporções (Deublein and Steinhauser, 2008; Weiland, 2010). Uma razão C:N:P:S de 600:15:5:1 parece ser suficiente (Weiland, 2010; Meena *et al.*, 2011). Khalid *et al.* (2011) sugerem uma razão semelhante de 600:15:5:3.

Entre os macronutrientes, o azoto desempenha um papel particularmente importante, pois todos os organismos vivos necessitam deste composto para a formação das suas proteínas. Para um desenvolvimento normal do processo anaeróbio, a relação entre o carbono e o azoto deverá estar entre 15 e 30 (CCE, 2000). Bouallagui *et al.* (2009) sugerem que uma relação C/N entre 22 e 25 apresenta os melhores resultados para a DA de resíduos de fruta e vegetais, enquanto Khalid *et al.* (2011) propõem valores entre 20-35.

Esta relação entre o carbono e o azoto está intimamente associada com o fenómeno de inibição pela amónia (CCE, 2000; Li *et al.*, 2011). Substratos com uma proporção muito baixa de C/N promovem a produção de amónia e um aumento na inibição da produção de metano. Uma

relação demasiado elevada de C/N significa deficiência em azoto, resultando em consequências negativas para a formação de proteínas (Deublein and Steinhauser, 2008; Meena *et al.*, 2011).

O fósforo deverá estar presente numa proporção C/P de 150/1. O processo anaeróbio não é prejudicado por concentrações elevadas em fósforo, mas sofre inibição por ausência do mesmo.

No processo de DA, o enxofre assume ainda menos importância do que o fósforo. A quantidade presente no substrato deve, por isso, ser limitada, para se evitar um desenvolvimento acentuado das bactérias redutoras de sulfato e, consequentemente, a formação do sulfureto de hidrogénio, H₂S (CCE, 2000).

Além dos macronutrientes, também os micronutrientes devem estar presentes no meio. Estes são necessários em pequenas quantidades, nomeadamente abaixo de 0,0001 mol.L⁻¹ (CCE, 2000). Para a sobrevivência dos microrganismos, certos elementos, tais como o ferro (Fe), o cobalto (Co), o níquel (Ni), o selénio (Se) e o magnésio (Mg), devem estar presentes em concentrações mínimas (Weiland, 2010). O níquel e o cobalto são elementos particularmente importantes para o crescimento dos organismos anaeróbios, sendo que o níquel é geralmente necessário para as bactérias metanogénicas, uma vez que participa na síntese do co-factor F₄₃₀, envolvido na formação de metano (CCE, 2000; Weiland, 2010). No entanto, estes e outros micronutrientes, quando presentes em concentrações elevadas, podem ter um efeito inibidor sobre a atividade bacteriana (CCE, 2000).

1.4.6 Presença de inibidores ou compostos tóxicos

A inibição do processo de DA pode ser uma consequência resultante da presença de diversos tipos de compostos ou elementos tóxicos. O termo “toxicidade” é relativo à concentração à qual cada composto se torna tóxico ou inibitório e varia de substância para substância (McCarty, 1964). Estes elementos ou compostos podem estar presentes devido à composição do resíduo a ser tratado, ou ser um subproduto do próprio metabolismo das bactérias envolvidas, como é o caso dos AGV (CCE, 2000). É conhecida uma grande variedade de substâncias, consideradas como inibidoras para o processo anaeróbio. Uma substância pode ser considerada inibidora quando provoca um efeito adverso na população microbiana ou uma inibição no crescimento da mesma (Chen *et al.*, 2008).

O processo de inibição é usualmente indicado por um decréscimo na taxa de produção de metano e por uma acumulação de AGV (Chen *et al.*, 2008). O processo de inibição depende da

concentração dos inibidores presentes, da composição do substrato, e da adaptação das bactérias aos elementos inibidores (Deublein and Steinhauser, 2008). Os microrganismos anaeróbios têm uma capacidade de adaptação, isto é, possuem a aptidão de aumentar a sua tolerância a determinados compostos, adaptando-se a concentrações elevadas de inibidores (CCE, 2000).

Contudo, os valores tolerados pelas diferentes populações de microrganismos variam de digestor para digestor. A explicação para estas variações está relacionada com a complexidade do processo de DA, onde mecanismos como o antagonismo, sinergismos e a adaptação podem afetar significativamente o fenómeno da inibição (Chen *et al.*, 2008).

1.4.6.1 Ácidos gordos voláteis

Os AGV encontram-se normalmente presentes no substrato e são decompostos durante o processo de formação de metano (Deublein and Steinhauser, 2008). Estes são intermediários do processo e podem provocar instabilidade no digestor, devido ao aumento da sua concentração (Weiland, 2010). Esta situação é frequentemente indicadora de inibição da população metanogénica do digestor, devido a causas como choques de carga orgânica, depleção de nutrientes ou introdução de substâncias tóxicas. Além de indicar instabilidade no processo, a acumulação de AGV pode contribuir também para uma inibição de todo o processo (CCE, 2000). Estes ácidos podem penetrar nas membranas celulares das bactérias e desnaturar as proteínas celulares (Deublein and Steinhauser, 2008). Uma vez assimilados, os AGV induzem uma diminuição do pH a nível intracelular e, conseqüentemente ocorre um decréscimo na velocidade metabólica (CCE, 2000). O efeito inibitório é intensificado com o decréscimo do valor de pH (Deublein and Steinhauser, 2008).

O ácido acético encontra-se usualmente presente em maior quantidade do que outros AGV. Contudo, os ácidos propiónico e butírico têm um efeito mais inibidor das bactérias metanogénicas do que aquele AGV (Weiland, 2010). Valores superiores a 1,5 da razão ácido propiónico/ácido acético podem ser indicadores de problemas no processo (CCE, 2000).

1.4.6.2 Sulfuretos

Os sulfuretos ocorrem em efluentes ou resíduos com elevados teores em sulfatos e sulfitos, onde o tratamento por via anaeróbia pode levar à formação de sulfuretos que, em meio ácido (pH <6,5), são parcialmente convertidos em H₂S, um gás tóxico para os microrganismos

metanogénicos (CCE, 2000). Os compostos de enxofre podem estar presentes nas seguintes formas (Deublein and Steinhauser, 2008):

- Sulfatos;
- Sulfuretos;
- Sulfureto de Hidrogénio constituinte no biogás;
- Sulfureto de Hidrogénio dissolvido no líquido contido no digestor;
- HS^- e S^{2-} .

Na DA os sulfatos são reduzidos a sulfuretos pela ação de bactérias sulfato-redutoras (Chen *et al.*, 2008). Existem dois estágios de inibição resultantes da redução dos sulfatos: i) a primeira inibição está relacionada com a competição gerada pelas bactérias sulfato-redutoras, relativamente à utilização de substratos orgânicos e inorgânicos que são também utilizados por outras bactérias que participam na DA, causando a diminuição da produção de metano; ii) a segunda forma de inibição resulta da toxicidade do sulfureto sobre vários grupos de bactérias (Chen *et al.*, 2008). Os sulfatos podem inibir a formação de metano, uma vez que as bactérias sulfato-redutoras são dominantes, têm poucas necessidades energéticas e não necessitam de uma relação simbiótica. O sulfureto, quando presente em concentrações de 50 mg.L^{-1} , não causa problemas de inibição na formação de metano, se o pH for inferior a 6,8. Os microrganismos conseguem adaptar-se ao sulfureto e conseguem sobreviver a concentrações de $600 \text{ mg Na}_2\text{S.L}^{-1}$ e até $1000 \text{ mg H}_2\text{S.L}^{-1}$ (Deublein and Steinhauser, 2008).

A temperatura também apresenta um papel importante na toxicidade dos sulfuretos: com o aumento da temperatura aumenta a toxicidade do sulfureto de hidrogénio (Deublein and Steinhauser, 2008). De um modo geral, concentrações em sulfatos inferiores a $0,3\text{-}0,6 \text{ g.L}^{-1}$ não provocam problemas, muito embora esta situação dependa das condições de pH do meio. Contudo, a presença de H_2S , na fase gasosa, em concentrações superiores a $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ pode induzir, em alguns casos, uma inibição da metanogénese (CCE, 2000).

1.4.6.3 Amónia

A amónia é produzida pela degradação biológica de matéria azotada, principalmente na forma de proteínas e ureia (McCarty, 1964; Chen *et al.*, 2008; Deublein and Steinhauser, 2008). Funciona como uma fonte de azoto para os microrganismos, desempenhando paralelamente um papel importante no poder tampão do meio. Contudo, pode ser inibidor das bactérias metanogénicas, nomeadamente quando se encontra presente em concentrações elevadas e em certas condições de pH (Deublein and Steinhauser, 2008). A concentração do ião hidrogénio na fase líquida do digestor, é função das concentrações relativas de amoníaco e do ião amónio:



À medida que o pH do meio diminui, isto é, quando a concentração de H^+ aumenta, o equilíbrio desloca-se para a direita da equação química 1.6. Assim, para valores de pH alcalinos, o amoníaco liberta-se e pode atingir rapidamente valores inibidores ($0,1-0,2 \text{ g.L}^{-1}$). Concentrações totais de amoníaco e do ião amónio de $5-8 \text{ g.L}^{-1}$ podem ser toleradas, se o pH for suficientemente baixo, embora, neste caso, a metanogénese possa ser inibida pelo valor de pH (CCE, 2000). Na Tabela 1.5 estão descritos os efeitos da amónia na DA.

Tabela 1.5- Efeitos da amónia na DA (McCarty, 1964).

| Amónia (mg.L^{-1}) | Efeito na DA |
|-------------------------------|-------------------------------------|
| 50-200 | Benéfico |
| 200-1000 | Sem efeitos adversos |
| 1500-3000 | Inibitório a valores de pH elevados |
| >3000 | Tóxico |

A taxa de crescimento das bactérias metanogénicas é mais elevada a temperaturas na gama termofílica, tornando o processo mais rápido e ao mesmo tempo mais eficiente. Contudo estas temperaturas resultam num grande desequilíbrio e um risco acrescido de inibição através do amoníaco (Weiland, 2010). Chen *et al.* (2008) referiram que a atividade específica das bactérias metanogénicas diminui com o aumento da concentração em amónia. Quando o processo se encontra em estado de inibição devido à presença de elevadas concentrações de amoníaco, verifica-se um aumento da concentração de AGV, conduzindo a um decréscimo do pH que tenderá a contrariar/neutralizar o efeito do amoníaco (Weiland, 2010).

1.4.6.4 Metais Pesados

Os metais pesados atuam como elementos vestigiais, que em concentrações baixas estimulam a atividade das bactérias, mas podem apresentar efeitos tóxicos quando se encontram presentes em elevadas concentrações (Deublein and Steinhauser, 2008). Metais como o zinco, o cobre e o cádmio, apesar de serem necessários como agentes estimulantes da atividade enzimática, podem tornar-se tóxicos e causar inibição, mesmo quando presentes em reduzidas concentrações (CCE, 2000). O cádmio, o cobre, o zinco, o níquel e o crómio podem provocar distúrbios nos digestores, tal como outros elementos (sódio, potássio, cálcio e magnésio) (Deublein and Steinhauser, 2008). A presença de agentes precipitantes, como os sulfuretos e os carbonatos,

pode diminuir ou anular a inibição provocada pelos metais pesados, pois na sua forma insolúvel, estes metais não apresentam características tão tóxicas para os microrganismos (CCE, 2000).

1.5 Alguns Parâmetros Operacionais

1.5.1 Teor de Sólidos

Um dos principais objetivos da DA, aplicada a resíduos sólidos, consiste em possibilitar o processamento biológico dos substratos com elevados teores de sólidos. Esta característica permite utilizar toda a matéria orgânica sólida residual disponível, promovendo a sua utilização como recurso energético e orgânico, numa perspetiva renovável. A diminuição do teor em água no processo biológico pode, no limite, conduzir à sua instabilidade ou até inibição (Ferreira, 2010), na medida em que as reações bioquímicas dependem da água para o seu desenvolvimento. A equação 1.7 descreve a relevância da água no processo de biodegradação da matéria orgânica por digestão anaeróbia (Ferreira, 2010).

$$C_nH_aO_bN_d + \left(n - \frac{a}{4} - \frac{b}{2} + \frac{3d}{4}\right)H_2O \quad (1.7)$$

$$\rightarrow \left(\frac{n}{2} + \frac{a}{8} - \frac{b}{4} - \frac{3d}{8}\right)CH_4 + \left(\frac{n}{2} + \frac{a}{8} - \frac{b}{4} - \frac{3d}{8}\right)CO_2 + dNH_4$$

Para garantir o equilíbrio entre o teor de sólidos de 30% e o teor de humidade de 70% no digestor, é necessário caracterizar os resíduos e determinar a sua respetiva humidade. Com efeito, a variação destes teores pode ser considerável, dependendo do tipo de resíduo, da sua sazonalidade e do período de recolha. Nestas condições, quando o teor de humidade do resíduo é inferior a 70% deve ser ajustado, previamente ao seu processamento biológico. Por outro lado, deve-se considerar as perdas de água dos processos, em particular a água que está contida no biogás produzido, sob a forma de vapor, e que se liberta sempre que o biogás é retirado do digestor (Ferreira, 2010). O teor em sólidos totais no resíduo influencia o pH, a temperatura e a eficácia dos microrganismos no processo de decomposição da matéria orgânica (Meena *et al.*, 2011).

1.5.2 Tempos de Retenção Hidráulico e de Sólidos

A maioria dos sistemas anaeróbios é projetado de modo a reter os resíduos por um determinado número fixo de dias no seu interior (Meena *et al.*, 2011). Os tempos de retenção das fases líquida e sólida são fatores que interferem no processo biológico e que mais diretamente condicionam o funcionamento dos digestores anaeróbios (Ferreira, 2010). Por outro lado, condiciona igualmente aspetos construtivos, nomeadamente a conceção tridimensional do digestor.

Num processo de DA importa considerar o Tempo de Retenção Hidráulico (TRH) e o Tempo de Retenção de Sólidos (TRS) (Ferreira, 2010). O TRH é o tempo médio em que o fluxo de líquido afluyente fica retido no sistema (CCE, 2000), ou seja, é definido em função do volume útil do digestor e do caudal de afluyente (incluindo eventuais recirculações de lamas ou líquido), podendo expressar-se através da equação 1.8 (Ferreira, 2010):

$$TRH = \frac{V}{F} \quad (1.8)$$

em que, *TRH* representa o tempo de retenção hidráulico (d), *V* o volume do digestor (m³) e *F* o caudal do afluyente (m³.d⁻¹).

O TRH condiciona o dimensionamento dos sistemas, implicando maiores ou menores custos de investimento em função do caudal do afluyente a ser tratado (Ferreira, 2010). O TRH deverá ser superior ao tempo de duplicação das bactérias metanogénicas que se encontram presentes na flora do digestor (CCE, 2000). O TRH é importante uma vez que define o tempo disponível para o crescimento das bactérias e consequentemente para a conversão do material orgânico em biogás (Meena *et al.*, 2011)

O TRS decorre da capacidade do digestor, através de meios físicos e mecânicos, para reter a biomassa do processo por períodos mais longos do que os que se verificam para o escoamento hidráulico, sem provocar o desenvolvimento de zonas mortas ou caminhos preferenciais no interior do digestor (Ferreira, 2010). A influência do TRS no processo biológico centra-se em dois aspetos principais: o desenvolvimento da população bacteriana e a produção de biogás (Ferreira, 2010).

Nos digestores sem nenhum sistema de retenção e recirculação de lamas, o TRS é igual ao TRH. Nos sistemas com retenção e recirculação de sólidos, o TRS pode ser calculado através da equação 1.9:

$$TRS = \frac{V \cdot X}{F \cdot X_e} \quad (1.9)$$

em que, *TRS* representa o tempo de retenção de sólidos (d), *V* o volume do digestor (m³), *X* a concentração de sólidos ativos (por exemplo, SSV) no digestor (kg.m⁻³), *F* o caudal do afluente (m³.d⁻¹) e *X_e* a concentração de sólidos ativos (por exemplo, SSV) na corrente de saída do digestor (kg.m⁻³).

1.5.3 Mistura/Agitação

O principal objetivo da agitação no interior do digestor é proporcionar o contacto entre os microrganismos e o substrato, de modo a favorecer a biometanização (Meena *et al.*, 2011). A mistura do conteúdo do digestor permite ainda uma homogeneidade da temperatura ao longo de toda a massa em digestão e evita a formação de escumas e de zonas inativas (CCE, 2000).

Os meios habitualmente mais utilizados para promover a agitação do líquido no interior do digestor são os seguintes: i) recirculação e injeção de parte do biogás no interior do digestor; ii) agitação mecânica; iii) recirculação e injeção de parte do efluente no interior do digestor. Podem ser também utilizadas combinações destes sistemas (CCE, 2000).

Deve-se ter em consideração que uma agitação muito forte da mistura contida no interior do digestor pode destruir as células microbianas e reduzir a taxa de oxidação dos AGV, provocando uma instabilidade de todo o processo (Meena *et al.*, 2011).

1.6 Pré-Tratamentos dos Substratos Orgânicos Submetidos a DA

Como referenciado anteriormente, a DA é uma escolha bastante promissora para o tratamento de resíduos sólidos orgânicos, devido à sua capacidade de transformar a matéria orgânica em biogás (Carballa *et al.*, 2011; Qiao *et al.*, 2011). Contudo, este processo é muitas vezes limitado por TRH muito longos, entre 20 e 30 dias, e/ou baixas eficiências na degradação da matéria orgânica (30 a 50%), geralmente associadas ao estágio da hidrólise (Carballa *et al.*, 2011). Como tal e para ultrapassar as várias limitações colocadas por esta etapa, têm sido dedicados

esforços significativos, nos últimos anos, no sentido de se encontrarem alternativas para melhorar a DA de resíduos sólidos (Carballa *et al.*, 2011).

A aceleração do processo de estabilização poderá ser alcançada com a integração de uma etapa de pré-tratamento, prévia à DA, destinada a acelerar a etapa de hidrólise, contribuindo assim para que o substrato esteja mais acessível aos microrganismos anaeróbios e melhorando a eficiência de todo o processo (Kim *et al.*, 2003; Monte, 2010).

Os pré-tratamentos permitem que as células que constituem a matéria orgânica sofram lise e libertem o seu conteúdo intracelular (Qiao *et al.*, 2011). Deste modo, a matéria encontra-se mais acessível aos microrganismos anaeróbios (Appels *et al.*, 2008; Ferrer *et al.*, 2008; Bordeleau and Droste, 2011; Qiao *et al.*, 2011). Estes processos permitem melhorar a velocidade do processo de digestão, bem como o grau de degradação da matéria orgânica e reduzir o TRH, aumentando as taxas de produção de metano (Ferrer *et al.*, 2008).

Os pré-tratamentos podem incluir operações mecânicas, térmicas, químicas, biológicas e a combinação destes métodos (Appels *et al.*, 2008; Ferrer *et al.*, 2008; Bordeleau and Droste, 2011; Shahriari *et al.*, 2012). Estes pré-tratamentos podem apresentar como objetivos a remoção do material orgânico e de água, a redução do volume e de massa dos resíduos, a remoção de materiais facilmente putrescíveis de modo a prevenir odores e vetores patogénicos durante o eventual armazenamento dos resíduos, bem como a remoção de microrganismos patogénicos (Carrere *et al.*, 2010). De uma maneira geral, a eficiência dos pré-tratamentos aplicados pode ser avaliada através da análise de alguns parâmetros químicos, tais como o aumento da CQO solúvel (CQOs), o aumento da concentração de sólidos voláteis (SV) e ainda o aumento da produção de biogás (Climent *et al.*, 2007).

1.6.1 Pré-Tratamentos Térmicos

Os pré-tratamentos térmicos recorrem à utilização de calor, para melhorar o processo de metanização. Neste caso, os custos de energia deverão ser compensados pelo aumento da produção de metano (Bougrier *et al.*, 2006). Uma vasta gama de temperaturas, desde os 60°C até aos 270°C (Bordeleau and Droste, 2011), tem sido estudada, de forma a melhorar a digestibilidade dos resíduos, mas também para melhorar as propriedades de desidratação dos mesmos (Kim *et al.*, 2003). Contudo, os pré-tratamentos térmicos mais comuns situam-se na gama dos 60°C a 180°C, uma vez que temperaturas acima de 200°C são responsáveis pela

formação de compostos refratários, tóxicos ou inibidores (Ferrer *et al.*, 2008; Bordeleau and Droste, 2011; Rodriguez-Abalde *et al.*, 2011).

Temperaturas elevadas conduzem a uma diminuição da biodegradação, em vez de aumentar as eficiências da solubilização. Este processo está associado às reações de *Maillard*, que envolvem glúcidos e aminoácidos na formação de melanoídnas, que são compostos muito dificilmente biodegradáveis (Carrere *et al.*, 2010; Rodriguez-Abalde *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2012). Outra desvantagem conhecida destes pré-tratamentos está associada aos elevados custos energéticos e a dificuldades de operação dos digestores (Gavala *et al.*, 2003).

Temperaturas ótimas de pré-tratamento foram apresentadas por diversos autores para substrato de lamas ativadas: 175°C (Sawayama *et al.*, 1995); 165°C (Kepp *et al.*, 2000).

Pré-tratamentos a baixas temperaturas necessitam de longos tempos de contacto, comparativamente aos tratamentos a elevadas temperaturas (Tanaka *et al.*, 1997). Pré-tratamentos aplicados a uma temperatura abaixo de 100°C são considerados pré-tratamentos de baixas temperaturas (Ferrer *et al.*, 2008; Strong and Gapes, 2012).

De acordo com Nielsen *et al.* (2004) os pré-tratamentos aplicados a temperaturas abaixo dos 100°C são recomendados como sendo uma etapa de pré-digestão que permite melhorar a atividade biológica de algumas bactérias hidrolíticas. Alguns autores concluíram que um pré-tratamento térmico a uma temperatura de cerca de 70°C aumenta a atividade biológica de algumas bactérias termofílicas com atividade ótima nos valores mais elevados da gama termofílica (Valo *et al.*, 2004).

O pré-tratamento térmico convencional, com temperaturas elevadas (160-175°C), produz melhores resultados em termos de aumento da destruição de SV, bem como um excedente de energia, devido a uma maior produção de biogás (Shahriari *et al.*, 2012).

Valo *et al.* (2004) referiram que, nos pré-tratamentos térmicos a elevadas temperaturas, o tempo de tratamento parece apresentar menos efeitos comparando com o fator da temperatura, quando o intervalo de tempo se situa entre 30 a 60 minutos.

De um modo geral, os pré-tratamentos térmicos induzem um acréscimo na produção de metano em processos de estabilização anaeróbia em regime mesofílico e, em menor escala, em regime termofílico, uma vez que o regime termofílico já é mais eficiente em termos de redução de sólidos suspensos voláteis e de produção de metano do que o regime mesofílico (Appels *et al.*,

2008). Phothilangka *et al.* (2008) salientaram que os pré-tratamentos térmicos podem também induzir uma libertação de produtos indesejáveis, tais como a amónia e matéria orgânica solúvel inerte, podendo dificultar o processo de DA.

1.6.2 Pré-Tratamentos Mecânicos

O tratamento mecânico utiliza diversas estratégias para promover a desintegração física das células e solubilizar parcialmente o seu conteúdo, nomeadamente através de tratamentos de corte, jacto mecânico, moinho de corte, moínhos de bolas ou coloidização e ainda homogeneização a pressão elevada (Appels *et al.*, 2008). A redução do tamanho das partículas e o aumento da superfície específica disponível para os microrganismos melhoram todo o processo biológico e conduz a uma DA mais rápida (Mata-Alvarez *et al.*, 2000).

Os pré-tratamentos mecânicos são na sua maioria das vezes recomendados, uma vez que são processos que requerem baixos custos operacionais para a degradação da matéria orgânica (Mata-Alvarez *et al.*, 2000).

Meena *et al.* (2011) efetuaram a moagem de resíduos sólidos municipais, diminuindo o tamanho de 2,2 mm para 1,1 mm, não tendo sido registados efeitos na digestão mesofílica mas sim um aumento do processo de digestão termofílica em 14%.

O tratamento mecânico pode melhorar ainda a suscetibilidade à hidrólise enzimática, em que os rendimentos de metano aumentam com a diminuição do tamanho das partículas (Meena *et al.*, 2011).

Além destas vantagens, o tratamento mecânico não produz substâncias tóxicas ou inibidoras, nem dá origem a moléculas complexas de difícil digestão (Menardo *et al.*, 2012).

1.6.3 Pré-Tratamentos Químicos

Os pré-tratamentos químicos mais estudados e aplicados agrupam-se em dois grupos: i) a hidrólise ácida e alcalina; ii) a oxidação avançada, que inclui a ozonização (aplicação de ozono, O₃) e a peroxidação (aplicação de peróxido de hidrogénio, H₂O₂), entre outros (Appels *et al.*, 2008).

Nesta secção será dado ênfase especial à hidrólise ácida e alcalina, uma vez que, como se indicará seguidamente, tem sido a que apresenta melhores resultados no aumento da produção

de biogás e os menores custos de aplicação comparativamente à oxidação avançada e peroxidação.

Uma das principais vantagens dos tratamentos químicos, comparando com os tratamentos térmicos, os quais consomem muita energia, é que o tratamento químico é mais eficiente e apresenta uma melhor relação custo-benefício quando aplicado à temperatura ambiente (Lin *et al.*, 1997).

Os pré-tratamentos por hidrólise ácida e alcalina baseiam-se no doseamento de um ácido ou de uma base com o objetivo de solubilizar os componentes das células. Os reagentes mais utilizados são o hidróxido de sódio (NaOH), a cal viva (CaO), a cal hidratada (Ca(OH)₂), o hidróxido de potássio (KOH) e o ácido sulfúrico (H₂SO₄) (Monte, 2010). Os ácidos ou as bases promovem a saponificação dos componentes celulares, tornando-os solúveis e mais acessíveis de decompor durante o processo de digestão (Deublein and Steinhauser, 2008). O tratamento alcalino é relativamente eficaz na solubilização de lamas, com a seguinte ordem de eficácia de diferentes reagentes: NaOH>KOH>Mg(OH)₂>Ca(OH)₂ (Carrere *et al.*, 2010). Contudo, concentrações elevadas de Na⁺ e K⁺ podem provocar a inibição do processo de DA (Carrere *et al.*, 2010).

Os tratamentos ácidos e alcalinos podem ser usados para degradar compostos orgânicos complexos, independentemente da temperatura. Complexos orgânicos, como hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, lípidos e proteínas, são hidrolisados em compostos mais pequenos e mais solúveis (Bordeleau and Droste, 2011). Alguns dos compostos solúveis formados podem não ser biodegradáveis (Bordeleau and Droste, 2011).

Relativamente ao NaOH, este reagente mostrou ser o mais eficiente e com capacidade de aumentar a produção de biogás em 16,58% (Meena *et al.*, 2011). Segundo Valo *et al.* (2004) a adição de um agente alcalino (KOH) pode conduzir a um aumento na solubilização da CQO de lamas ativadas.

Os tratamentos alcalinos têm sido estudados para solubilizar vários substratos, tais como materiais lenhocelulósicos ou lamas ativadas (Kim *et al.*, 2003).

Os tratamentos alcalinos melhoram significativamente a biodegradabilidade. Contudo, tratamentos com elevados tempos de duração ou a temperaturas elevadas não melhoram a bio-conversão em metano (Mata-Alvarez *et al.*, 2000).

Apesar de o pré-tratamento químico mostrar resultados positivos na solubilização de vários substratos, este pode ser combinado com o pré-tratamento térmico (Carrere *et al.*, 2010). Um estudo no qual se utilizou NaOH para melhorar a solubilização da CQO, num substrato de biomassa microbiana industrial, a pH 12 e a uma temperatura de 140°C, durante 30 minutos, permitiu obter uma solubilização de 70% da CQO. Contudo, a biodegradabilidade do substrato pré-tratado não aumentou (Mata-Alvarez *et al.*, 2000).

O tratamento químico pode ser também combinado com irradiação de micro-ondas. A combinação do tratamento químico (NaOH) com irradiação de micro-ondas (a 160°C), em lamas ativadas, levou a uma produção de metano 10% superior à que foi obtida no tratamento em que as lamas foram apenas irradiadas com micro-ondas (Dogan and Sanin, 2009).

1.6.4 Pré-Tratamentos Biológicos e Enzimáticos

Os pré-tratamentos biológicos e enzimáticos consistem na adição de bactérias ou de enzimas específicas, de modo a impulsionar a hidrólise (Monte, 2010). O processo de catalização enzimática tem por objetivo aumentar a lise das células do substrato orgânico, induzida pelas enzimas, podendo ser conduzido à temperatura ambiente (Appels *et al.*, 2008). Os pré-tratamentos enzimáticos podem ser uma alternativa aos pré-tratamentos mais comuns, uma vez que não requerem a utilização de produtos químicos potencialmente perigosos, não necessitam de condições de tratamento intensivas, como calor e pressão, e não necessitam de equipamentos especiais para a sua aplicação (Frigon *et al.*, 2012). Contudo, estes pré-tratamentos são muito dispendiosos, pois são extremamente específicos, não sendo justificável a sua utilização na maior parte dos resíduos orgânicos.

1.7 Biogás

O biogás é um gás combustível, constituído por uma mistura de gases, cujo tipo e percentagem variam de acordo com as características do resíduo utilizado como substrato e com as condições de funcionamento do digestor anaeróbio (CCE, 2000; Deublein and Steinhauser, 2008). Contudo, os principais constituintes são o metano e o dióxido de carbono, estando os outros gases (sulfureto de hidrogénio, azoto, hidrogénio, monóxido de carbono) presentes em quantidades bastante mais reduzidas ou até mesmo vestigiais (CCE, 2000; Deublein and

Steinhauser, 2008). Em média, o biogás é constituído por 60% de metano e 40% de dióxido de carbono (Weiland, 2010).

O biogás constitui uma fonte de energia renovável bastante versátil, uma vez que pode ser usado para substituir os combustíveis fósseis, quer na produção de energia e de calor, quer também como combustível gasoso para automóveis (Weiland, 2010).

A sua aplicação como fonte de energia renovável desempenha um triplo papel: i) diminui a dependência dos combustíveis fósseis, como o carvão, o petróleo e o gás natural, uma vez que é um biocombustível de alta qualidade; ii) pode ser produzido a partir de quase todos os tipos de matéria orgânica, desde resíduos do sector primário até vários outros fluxos de resíduos da atividade humana, dando assim uma resposta à gestão de resíduos industriais, agrícolas e domésticos; iii) reduz as emissões de metano a partir dos aterros sanitários, o qual é um gás com um potencial de efeito de estufa 25 vezes superior ao do dióxido de carbono (Ferreira *et al.*, 2012; Nasir *et al.*, 2012). O biogás apresenta, em média, as características, indicadas na Tabela 1.6.

Tabela 1.6- Principais características do biogás (Deublein and Steinhauser, 2008).

| Parâmetro | Valor |
|-------------------------------|---|
| Composição | 55-70% Metano (CH ₄) 30-45% Dióxido de carbono (CO ₂) Presença de outros gases na ordem dos ppm |
| Poder calorífico | 6,0-6,5 kWh.m ⁻³ |
| Limite de explosão | 6-12% de biogás no ar |
| Temperatura de ignição | 650-750°C |
| Pressão Crítica | 75-89 bar |
| Temperatura Crítica | -82,5 °C |
| Densidade | 1.2 kg.m ⁻³ |
| Odor | Enxofre |
| Massa Molar | 16,043 kg.kmol ⁻¹ |

O biogás com elevados teores de metano na sua composição pode ser um substituto do gás natural e pode ser usado como matéria-prima para a produção de produtos químicos e alguns tipos de materiais (Weiland, 2010).

Na Figura 1.6 pode-se observar diferentes alternativas possíveis de produção de energia a partir do biogás.

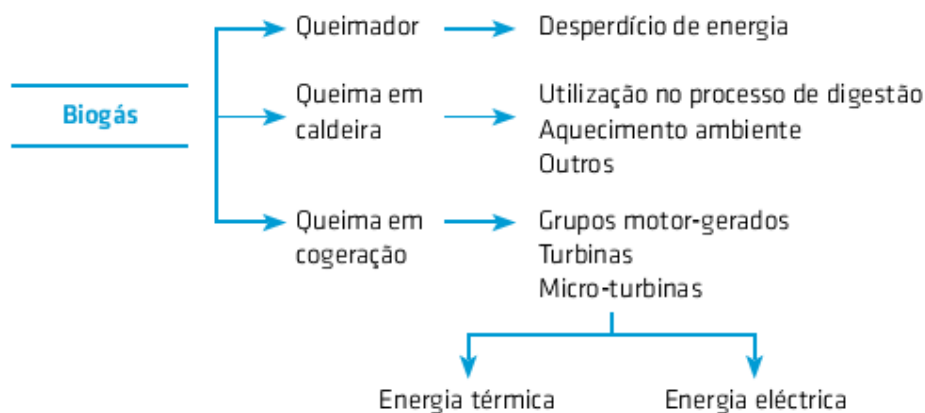


Figura 1.6- Esquema do processo de produção de energia a partir do biogás proveniente da DA (Lipor, 2009).

A energia térmica obtida pode ter como possíveis aplicações o aquecimento do próprio digestor anaeróbio e das instalações auxiliares, reduzindo assim os custos inerentes aos consumos de energia. A energia eléctrica produzida pode ter ainda como finalidade suprir as necessidades de energia eléctrica das instalações, tornando-as autossuficientes, e o excedente de energia poderá ser vendido à rede de distribuição com uma tarifa de energia renovável. Existe ainda a possibilidade de venda à rede nacional de toda a energia eléctrica produzida e compra da energia necessária ao funcionamento do sistema (Lipor, 2009).

1.8 Produção de Biogás em Portugal e no Mundo

Em Portugal, uma questão que naturalmente se coloca em relação ao biogás é a avaliação do seu potencial e da sua importância no contexto das energias renováveis. As principais áreas com potencial de produção de biogás são as do sector agropecuário, da indústria agroalimentar, das ETAR's municipais e dos resíduos sólidos urbanos.

O potencial energético diário calculado para o sector agroalimentar é de cerca de 171 500 m³.dia⁻¹ de biogás, equivalente a 34 000 tep.ano⁻¹, e a um potencial eléctrico global anual de 120 GWh_e. A estes números é ainda necessário acrescentar uma quantidade apreciável de resíduos

sólidos ou semissólidos, que também são susceptíveis de tratamento por co-digestão (ADENE, 2002).

Em 2008, a produção primária de biogás, em Portugal foi de 23 ktoe (EurObserv'ER, 2010). As únicas fontes de produção de biogás em Portugal centram-se nas unidades agrícolas, nos resíduos sólidos municipais e alguma co-digestão. A principal utilização do biogás é para a produção de eletricidade (Ferreira *et al.*, 2012).

A Figura 1.7 mostra a evolução da produção de eletricidade através do biogás em Portugal entre 2001 e 2010. Esta energia renovável apresentou uma taxa de crescimento média positiva, na produção de eletricidade, a partir do ano 2003.

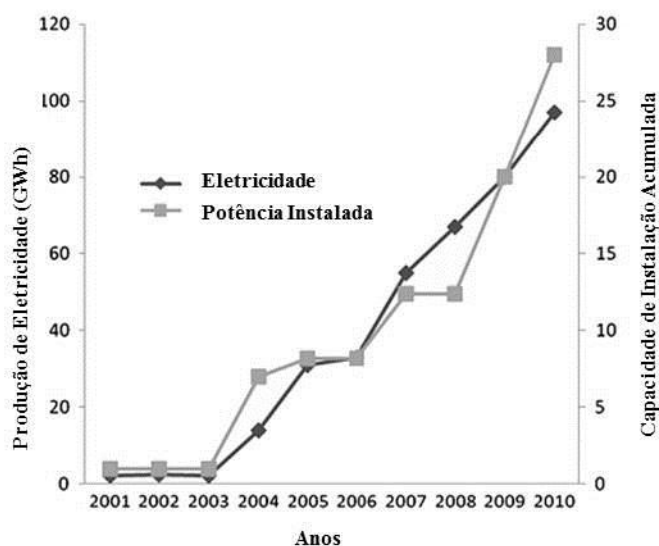


Figura 1.7- Produção de eletricidade a partir do biogás e capacidade de instalação acumulada (Ferreira *et al.*, 2012).

Atualmente, a Alemanha é o país com a maior produção de biogás no mundo, devido ao grande desenvolvimento da produção de biogás no sector primário (Weiland, 2010), seguido do Reino Unido, França e Itália (Ferreira *et al.*, 2012). Outros países como a Áustria, Dinamarca, Espanha e Suécia estão localizados no top 10 do *ranking* europeu de produção primária de biogás (Ferreira *et al.*, 2012).

Em Portugal, existiam, no ano de 2001, cerca de uma centena de sistemas de produção de biogás, na sua maioria provenientes do tratamento de efluentes agro-pecuários (cerca de 85%). Destes efluentes agro-pecuários, cerca de 85% eram suiniculturas (Portal das Energias Renováveis, 2001). Em 2002, a ADENE referiu que, em Portugal, eram ainda poucas as indústrias agroalimentares com estações de tratamento de efluentes por DA. A sazonalidade de

certas atividades, como por exemplo das indústrias de frutas e legumes enlatados, era o fator apontado como a maior dificuldade para a sua aplicação.

Um estudo mais recente (2005), relativo à caracterização das diversas unidades de produção de biogás em Portugal, foi realizado pela Agência Regional de Energia e Ambiente do Centro (AREAC). Através deste estudo foi possível identificar 71 unidades de digestão anaeróbia, das quais 48% foram caracterizadas, 29% apresentavam uma situação desconhecida e 23% encontravam-se desactivadas. Em 2005, estas unidades totalizavam uma potência instalada de 8,2 MW. Segundo o mesmo estudo, Portugal possui um potencial de instalação de 123 MW em unidades de produção de biogás (ISR, 2006; Carrilho, 2012).

O biogás tem um conteúdo energético elevado e desde que seja devidamente tratado, isto é, desde que se proceda à remoção de H_2O e H_2S , pode ser utilizado no mesmo tipo de equipamentos que consomem gás natural e outros gases de origem fóssil. A combustão direta é o método mais simples para a utilização do biogás (CCE, 2000).

1.9 Digestão anaeróbia de resíduos de batata

Os resíduos orgânicos biodegradáveis são aqueles cuja sua composição permite a biodegradação natural. Dentro desse grupo de resíduos podem ser encontrados os resíduos alimentares, os resíduos de jardim, os resíduos das indústrias agro-alimentares e as lamas de ETAR. Estes tipos de resíduos têm origem nos mais diversos setores de atividade humana, desde o setor doméstico, comércio, restauração, indústrias agroalimentares, estações de tratamento de águas residuais, explorações agropecuárias, até à limpeza de jardins e arruamentos.

Para uma melhor eficiência ambiental e energética destes setores de atividade, a valorização orgânica dos seus resíduos deve ser considerada. Este processo consiste na utilização da fração orgânica contida nos resíduos para produção, por exemplo, de composto, por via aeróbia (compostagem), ou para produção de biogás e de composto anaeróbio, por via anaeróbia (digestão anaeróbia) (Lipor, 2009).

O processo de DA apresenta atualmente um grande potencial, sobretudo para aplicação em indústrias geradoras de resíduos orgânicos. O valor atribuído aos resíduos produzidos numa indústria é geralmente um valor negativo, uma vez que os resíduos representam um problema que necessita de solução, quer em termos de tratamentos, quer em termos de destino final.

Assim, os resíduos agroalimentares, provenientes de indústrias de transformação de alimentos, são os que mais têm sido submetidos a processos de digestão anaeróbia (CCE, 2000).

Seguidamente é apresentada uma revisão bibliográfica de estudos feitos, até a data, de DA aplicada a resíduos de batata, o qual corresponde ao resíduo utilizado no presente trabalho de dissertação.

A batata, *Solanum tuberosum L.*, é uma das culturas mais importantes e básicas na dieta do Homem.

No ano de 2007, a China foi o maior produtor de batata, com uma produção de $72,00 \times 10^6$ de toneladas, seguida pela Rússia ($35,72 \times 10^6$ t), Índia ($26,28 \times 10^6$ t), Ucrânia ($19,10 \times 10^6$ t), os EUA ($17,65 \times 10^6$ t), Alemanha ($11,61 \times 10^6$ t) e Polónia ($11,22 \times 10^6$ t) (Schieber and Saldaña, 2009). Portugal apresentou uma produção, no ano de 2010, de 384000 toneladas de batata (FAO, 2010).

A batata é uma fonte de energia na dieta humana, devido a sua composição em glúcidos. Na Tabela 1.7 encontra-se discriminado a composição aproximada dos nutrientes da casca de batata crua.

Tabela 1.7- Composição da pele de batata crua (Schieber and Saldaña, 2009).

| Nutriente | g/100g |
|-------------------------|--------|
| Água | 83,29 |
| Proteína | 2,57 |
| Total lípidos (gordura) | 0,1 |
| Cinzas | 1,61 |
| Glúcidos | 12,44 |
| Fibra (total) | 2,5 |

A casca de batata é um subproduto do processamento da batata com cerca de 83,3% de água na sua composição. Apresenta um teor em cinzas de 1,6%, podendo-se deste modo deduzir que o material volátil presente é cerca de 15,1%, dos quais o maior constituinte são os glúcidos (14,4%), seguido das proteínas (2,6%). O teor em gorduras é muito reduzido. Este subproduto orgânico é rico em componentes biodegradáveis, tais como o amido e proteínas, que são componentes biodegradáveis e favoráveis à produção de biogás (Fang *et al.*, 2011).

A vantagem deste substrato para DA em comparação com outros resíduos agroindustriais (citrinos, cascas de frutas, açúcar de beterraba, extrato de farelo de trigo) é que a batata contém todos os nutrientes necessários para as diferentes populações de microrganismos presentes. Os outros resíduos agroindustriais devem ser combinados com outros substratos que sejam um complemento em termos de azoto, carbono e de outros micronutrientes (Huang *et al.*, 2003).

A pele, ou casca da batata, pode ser utilizada na alimentação animal e humana, como matéria-prima de fertilizantes orgânicos, na produção de papel reciclado e na produção de energia através do processo de DA (Pires and Mattiazzo, 2011). As cascas de batata são um dos maiores problemas nas indústrias transformadoras deste tubérculo, especialmente por ser um resíduo húmido, devido à utilização de água durante o processo de descasque, tornando o resíduo suscetível ao desenvolvimento de microrganismos (Schieber and Saldaña, 2009).

Vários autores (Ma *et al.*, 2008; Monou *et al.*, 2008) relataram estudos de tratamento anaeróbio de águas residuais provenientes de indústrias de transformação de batata frita e *snacks* de batata, alimentos congelados à base de batata e fécula de batata. Ma *et al.* (2008) obteve eficiências de remoção da CQO de 85%. Monou *et al.* (2008) estudou uma co-digestão destes resíduos de batata, com estrume de porco, obtendo uma melhoria no processo, com 72% de eficiência de remoção de SV.

Kryvoruchko *et al.* (2009) também relataram um estudo de DA, em *batch*, com produtos à base de batata, tais como polpa de batata, cascas de batata e água proveniente do processamento da batata, obtendo 332, 377 e 323 L.kg⁻¹ SV de rendimento de produção de metano, respetivamente.

Parawira *et al.* (2004b) estudaram a co-digestão, em sistema *batch* de diferentes misturas de resíduos de batata e folhas de beterraba. Este estudo apresentou um rendimento máximo de metano de 0,68 m³.kg⁻¹ SV, numa mistura com uma razão de 24:16% ST em resíduos de batata e folhas de beterraba. No mesmo estudo, numa digestão isolada dos resíduos de batata, os autores obtiveram um máximo de produção de metano de 0,32 L.g⁻¹ SV para 40% de ST. Verificou-se também que o aumento do rendimento de metano era proporcional ao aumento da concentração de sólidos totais, de 10% para 40%, e que diminuía com o aumento da concentração de ST de 50% para 80%. A produção de metano diminuiu ao longo do tempo, independentemente da concentração em ST. O maior rendimento de metano foi obtido com um total de 40% de ST.

Linke (2006) procedeu ao tratamento anaeróbio de resíduos sólidos provenientes do processamento de batata, num digestor CSTR - *Continuous stirred tank reactor*, a 55°C. Neste estudo, tanto o rendimento de biogás como o de metano diminuíram com o aumento da carga orgânica aplicada ao digestor. O autor obteve um teor máximo de metano de 58% para a concentração mais baixa da carga orgânica, de 0,8g.L⁻¹d⁻¹.

Zhu *et al.* (2008) estudaram a DA de resíduos de batata num digestor CSTR. Neste estudo, os autores obtiveram uma concentração máxima de metano de 76%, com um TRH de 74 dias. O rendimento máximo de metano obtido foi de 183 L.kg⁻¹ ST.

Kryvoruchko *et al.* (2009) estudaram uma digestão anaeróbia, em condições mesofílicas, de resíduos de polpa e casca de batata, obtendo um rendimento de metano de 332 L.kg⁻¹ SV, para a polpa de batata, e de 377 L.kg⁻¹ SV, para a mistura de casca e polpa de batata.

1.10 Objetivo da Presente Dissertação

O principal objetivo desta dissertação foi o estudo do potencial de produção de biogás à escala laboratorial, através da DA termofílica de resíduos de casca de batata, os quais foram submetidos a diferentes pré-tratamentos. Procurou-se assim estudar se os pré-tratamentos dos resíduos de casca de batata melhoravam a produção de biogás, quer em termos de volume, quer em termos da sua composição em metano. Foi determinada a composição físico-química dos afluentes e efluentes do digestor anaeróbio, em cada ensaio, de modo a avaliar-se a estabilidade do processo e eventuais ocorrências de processos de inibição.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho experimental a seguir descrito foi realizado nos laboratórios do Departamento de Ciências e Tecnologia da Biomassa (DCTB) da Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT) da Universidade Nova de Lisboa (UNL).

Os ensaios de DA realizados tiveram como principal objetivo estudar a eficiência do pré-tratamento térmico aplicado a um resíduo de casca de batata. Assim o trabalho desenvolveu-se em cinco etapas distintas: 1) Recolha de resíduos de casca de batata; 2) Caracterização do resíduo de casca de batata; 3) Ensaio de DA realizados com o resíduo de casca de batata submetido a diferentes pré-tratamentos; 4) Caracterização dos afluentes e efluentes do digestor anaeróbio de cada ensaio de DA; 5) Quantificação do biogás produzido ao longo de cada ensaio de DA.

As tarefas realizadas no decurso deste trabalho foram as seguintes:

1) Recolha do resíduo de casca de batata:

- a) Foi realizada numa indústria de produção de batata frita e aperitivos, localizada na região centro de Portugal;
- b) Efetuou-se o transporte de cerca de 10 kg do resíduo, acondicionado num saco de polietileno, em mala térmica com termoacumuladores para manterem uma temperatura de 4°C;
- c) Foi efetuado o acondicionamento dos resíduos de casca de batata, no laboratório, em sacos de polietileno, com cerca de 200 g, cada um. O armazenamento foi efetuado a uma temperatura de -18°C, até à sua utilização em cada um dos ensaios de DA.

2) Caracterização do resíduo de casca de batata:

Foi efetuada a determinação dos seguintes parâmetros:

- a) Teor em sólidos: Sólidos Totais (ST); Sólidos Fixos (SF); Sólidos Voláteis (SV);
- b) Teor de humidade;
- c) Carência Química de Oxigénio (CQO) total;
- d) Teores de fósforo total e azoto total;
- e) Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO₅);
- f) Teor em carbono.

3) Ensaios de Digestão Anaeróbia:

- a) Os resíduos de casca de batata foram submetidos a trituração e a diferentes pré-tratamentos térmicos, sendo posteriormente sujeitos a um ensaio de digestão anaeróbia, a 50°C, num digestor em mistura completa;
- b) Foi realizado um ensaio de controlo, em que os resíduos de casca de batata não foram submetidos a nenhum pré-tratamento térmico, tendo sido utilizados diretamente no ensaio de digestão anaeróbia, a 50°C, apenas com uma trituração prévia.

4) Caracterização dos afluentes e efluentes do digestor anaeróbio, de cada um dos ensaios de DA, relativamente aos seguintes parâmetros:

- a) Teor em sólidos: ST; SF e SV;
- b) CQO total e solúvel;
- c) CBO₅ dos afluentes do digestor anaeróbio;
- d) Teores de fósforo total e azoto total.

5) Quantificação e caracterização do biogás produzido ao longo de cada ensaio de DA:

- a) Medição do *headspace* criado no interior do cilindro de recolha de biogás, com auxílio de uma escala métrica. O *headspace* correspondia ao biogás produzido até à data da medição;
- b) Caracterização do biogás, com auxílio de um analisador de biogás, que permitiu determinar os teores de CH₄, CO₂, O₂ (oxigénio), CO (monóxido de carbono), H₂ e H₂S (sulfureto de hidrogénio), bem como o seu limite de explosão (LEL);
- c) Cálculo, no final de cada ensaio de DA, dos volumes totais de biogás e gás metano produzidos, dos caudais diário e médio de metano, e dos rendimentos diário e médio de metano.

Detalham-se, seguidamente, cada uma destas etapas do trabalho experimental.

2.1 Resíduos de Batata: Proveniência e Caracterização

Os resíduos de casca de batata (Figura 2.1) utilizados como substrato nos ensaios de digestão anaeróbia foram disponibilizados por uma empresa de produção de batata frita e aperitivos, sediada na região centro de Portugal. Após a sua colheita, as amostras foram armazenadas a -18°C, em frações com cerca de 200 g, até à sua utilização em cada um dos ensaios de DA.

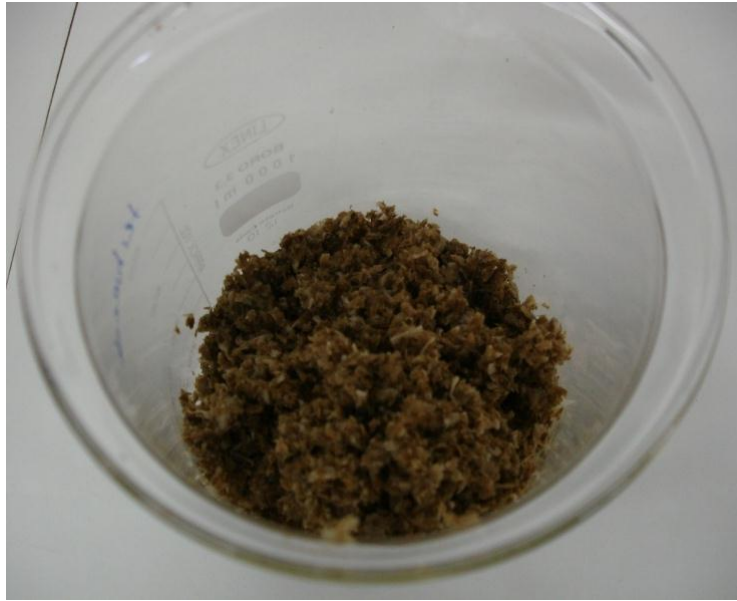


Figura 2.1- Resíduo de casca de batata.

Os resíduos de casca de batata foram caracterizados em termos da humidade, teor em ST, SF e SV, CQO, CBO₅, azoto total e fósforo total. A composição elementar dos resíduos de casca de batata (carbono, hidrogénio, azoto, enxofre e oxigénio) foi determinada no Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG), na Unidade de Emissões Zero (UEZ).

2.1.1 Determinação do teor em Humidade

Para se proceder à determinação do teor de humidade dos resíduos de casca de batata, subtraiu-se a massa de amostra seca à massa de amostra húmida. O peso da amostra seca correspondeu ao material seco em mufla micro-ondas, da marca *CEM MAS 7000*, a 103±1°C, durante duas horas, e foi pesado numa balança, da marca *Denver Instrument Company TR 603* (precisão: ±0,001 g).

O teor de humidade, na base húmida (bh), foi determinado através da equação 2.1:

$$h_{bh} = \frac{P_1 - (P_2 - P_0)}{P_1} * 1000 \quad (\text{eq. 2.1})$$

em que,

h_{bh} : Teor de humidade na base seca (g.kg⁻¹ bs)

P_0 : Tara do cadinho (g)

P_1 : Massa húmida de amostra (g)

P_2 : Massa seca de amostra e tara do cadinho (g)

2.1.2 Determinação do Teor em Sólidos

2.1.2.1 Sólidos Totais (ST)

A determinação do teor em ST foi efetuada através da secagem das amostras em mufla micro-ondas, da marca *CEM MAS 7000*, a $103\pm 1^\circ\text{C}$, durante duas horas. A secagem das amostras foi programada de modo a que o programa tivesse três rampas de aquecimento: rampa 1 – 2 minutos até atingir os 50°C , onde se manteve durante 1 minuto; rampa 2 – 4 minutos até atingir os 100°C , onde se manteve durante 1 minuto; rampa 3 – 2 minutos até atingir os 103°C , onde se manteve durante duas horas.

O resíduo, após secagem, foi arrefecido até atingir a temperatura ambiente, em exsiccador, e de seguida pesado numa balança, da marca *Denver Instrument Company TR 603* (precisão: $\pm 0,001$ g).

Os ST representam os sólidos que permanecem na amostra após a evaporação da água por secagem a $103\pm 1^\circ\text{C}$, indicando a quantidade de matéria mineral e matéria orgânica presente na amostra.

O teor em ST, na base húmida (bh) foi determinado através da equação 2.2:

$$ST_{bh} = \frac{P_2 - P_0}{P_1} * 1000 \quad (\text{eq. 2.2})$$

em que,

ST_{bh} : Teor de sólidos totais (g.kg^{-1} bh)

P_0 : Tara do cadinho (g)

P_1 : Massa húmida de amostra (g)

P_2 : Massa seca de amostra e tara do cadinho (g)

2.1.2.2 Sólidos Fixos

Os SF são a fração dos ST que permanecem como cinzas após calcinação a $550\pm 50^\circ\text{C}$, sendo maioritariamente constituídos por uma fração inorgânica ou mineral.

Para a determinação dos SF, após secagem, as amostras foram incineradas a $550\pm 50^{\circ}\text{C}$, durante duas horas, numa mufla micro-ondas, da marca *CEM MAS 7000*. Este programa tinha uma rampa de 45 minutos até se atingir os 550°C , onde se manteve durante 60 minutos. Foram de seguida arrefecidas até à temperatura ambiente, em exsiccador e pesadas numa balança *Denver Instrument Company TR 603* (precisão: $\pm 0,001$ g).

Os SF, na base húmida (bh), foram determinados de acordo com a equação 2.3:

$$SF_{bh} = \frac{P_3 - P_0}{P_1} * 1000 \quad (\text{eq. 2.3})$$

em que,

SF_{bh} : Teor de sólidos fixos (g.kg^{-1} bh)

P_0 : Tara do cadinho (g)

P_1 : Massa húmida de amostra (g)

P_3 : Massa das cinzas e tara do cadinho (g)

2.1.2.3 Sólidos Voláteis

Os SV representam a fração dos ST que sofrem volatilização a uma temperatura de $550\pm 50^{\circ}\text{C}$, sendo maioritariamente constituídos por uma fração orgânica. Os SV podem ser determinados através da diferença entre os ST e os SF.

Neste trabalho, os SV, na base húmida (bh) foram determinados de acordo com a equação 2.4:

$$SV_{bh} = \frac{P_2 - P_3}{P_1} * 1000 \quad (\text{eq. 2.4})$$

em que,

SV_{bh} : Teor de sólidos voláteis (g.kg^{-1} bh)

P_1 : Massa húmida de amostra (g)

P_2 : Massa seca de amostra e tara do cadinho (g)

P_3 : Massa das cinzas e tara do cadinho (g)

Os cadinhos utilizados nas determinações dos teores de ST, SF e SV eram de fibra de vidro, da marca CEM e com uma capacidade de 100 mL.

2.1.3 Determinação da CQO

A CQO mede o teor de matéria orgânica presente numa amostra, através de uma oxidação química com dicromato de potássio, a quente, em meio acidificado com ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4). O método baseia-se na oxidação da matéria orgânica de uma amostra, com um agente oxidante forte, o dicromato de potássio, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (1N), presente em excesso. Neste ensaio mede-se a quantidade de agente oxidante que não sofre redução pela matéria orgânica presente na amostra. Na medição deste parâmetro ocorre a oxidação do carbono orgânico a CO_2 , sendo assim possível determinar-se o teor de carbono, o qual é habitualmente expresso em oxigénio que seria necessário ser consumido para oxidar toda a matéria orgânica.

Foram realizadas determinações em 3 replicados do resíduo de casca de batata, com massas de 0,102 g, 0,231 g e 0,306 g. O meio foi acidificado com 30 mL H_2SO_4 (>95% v/v). Adicionou-se também sulfato de mercúrio (II), HgSO_4 , para complexar eventuais cloretos presentes na amostra. Foi feito um ensaio em branco com as mesmas condições referidas anteriormente, mas sem a presença da amostra do resíduo de casca de batata.

Após a digestão da amostra e do branco, num termo-reactor, da marca *Behr Labor-Technick*, durante 60 minutos, a 160°C , e arrefecimento da mistura digerida, o excesso de dicromato de potássio, que não reagiu com a matéria orgânica, foi titulado com sulfato ferroso amoniacal, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ (0,5 M), utilizando-se como indicador a ferroína, para se detetar o ponto final da titulação do dicromato de potássio (indicado pela passagem de uma cor amarela-esverdeada para vermelho vivo).

A CQO, na base seca, foi calculada através da equação 2.5:

$$CQO = \frac{(V_{t-\text{branco}} - V_{t-\text{amostra}})}{M_a * 1000} * 8000 * T \quad (\text{eq. 2.5})$$

em que,

CQO : Carência Química de Oxigénio (g.kg^{-1})

$V_{t-\text{branco}}$: Volume de titulante gasto no branco (mL)

$V_{t-\text{amostra}}$: Volume de titulante gasto na amostra (mL)

M_a : Massa de amostra seca (g)

T : Título (N)

O título, T , foi determinado pela titulação de 10 mL de dicromato de potássio (1N) com sulfato ferroso amoniacal (0,5 M), tendo sido determinado através da equação (2.6):

$$T = \frac{N * V_d}{V_t} \quad (\text{eq. 2.6})$$

em que,

T : Título (N)

N : Normalidade do dicromato de potássio (N)

V_d : Volume de dicromato de potássio utilizado no título (mL)

V_t : Volume de titulante (sulfato ferroso amoniacal) utilizado na titulação do título (mL)

As concentrações utilizadas de dicromato de potássio e de sulfato ferroso amoniacal foram superiores às que são normalmente utilizadas para a determinação da CQO, uma vez que o teor de matéria orgânica presente nas amostras era muito elevado. Como tal, houve a necessidade de garantir que no final da oxidação, com o dicromato de potássio, ainda existia um excesso do agente oxidante. Esta metodologia foi seguida para que não houvesse a necessidade de se reduzir drasticamente a massa de amostra, a qual poderia condicionar o limite de quantificação do método.

2.1.4 Determinação da CBO_5

A CBO_5 permite medir a matéria orgânica presente num resíduo orgânico ou numa água residual, através de oxidação biológica. O agente oxidante utilizado é uma população de microrganismos, designada por inóculo, previamente adaptada ao resíduo em questão. Nesta determinação, a temperatura a que ocorre a oxidação biológica é de 20°C (temperatura de incubação), durante um período de 5 dias. O ensaio deve ser realizado no escuro, para reduzir a atividade de produção de oxigénio pelos organismos fotossintéticos que possam estar presentes na amostra ou no inóculo.

No Método Respirométrico, o qual foi utilizado no presente trabalho, procedeu-se à determinação do oxigénio consumido em períodos sucessivos de 24 horas, ao longo de um período total de incubação de 5 dias. Neste ensaio foram testadas duas quantidades de amostra de resíduo de casca de batata, 2 g e 4 g.

O líquido no interior dos respirómetros foi mantido em agitação constante de modo a facilitar as trocas gasosas entre a amostra e a atmosfera existente no interior do respirómetro. Foi feito um

ensaio em branco, com as mesmas condições referidas anteriormente, mas sem a presença da amostra.

A CBO_5 foi medida em respirómetros da marca *WTW*, com detetores de pressão da marca *OxiTop*®. Os detetores de pressão têm como função a medição de diferenças de pressão negativas que se geram no “*headspace*” dos respirómetros. Essas diferenças de pressão negativas são devidas à ação microbiana de oxidação da matéria orgânica, durante a qual ocorre o consumo de oxigénio. O CO_2 , que é libertado na atividade respiratória, é neutralizado com o NaOH que se encontra colocado na parte interior da tampa dos respirómetros.

O que se mede no ensaio de CBO_5 é o consumo biológico de oxigénio utilizado na oxidação do substrato orgânico e não propriamente o substrato orgânico em si. Existindo uma relação direta entre o oxigénio consumido e o substrato orgânico oxidado, poderá dizer-se que a CBO_5 mede o substrato orgânico que é oxidado por via biológica.

A CBO_5 , na base seca (bs) foi determinada através da equação 2.7:

$$CBO_5 = \frac{P * F_c * V_a}{M_a * 1000} \quad (\text{eq. 2.7})$$

em que,

CBO_5 : Carência Bioquímica de Oxigénio ($\text{mg O}_2 \cdot \text{g}^{-1} \text{ bs}$)

P : Pressão indicada no aparelho (mbar)

F_c : Fator de conversão da pressão em massa de oxigénio consumido ($\text{mg O}_2 \cdot \text{mbar}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$)

V_a : Volume de amostra (mL)

M_a : Massa de amostra seca (g)

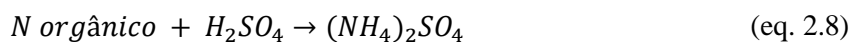
2.1.5 Determinação do Azoto *Kjeldahl*

O azoto *Kjeldahl* refere-se à determinação conjunta do azoto amoniacal e do azoto orgânico. O método utilizado na sua quantificação consistiu numa digestão de três replicados de amostras com 0,616 g, 1,123 g e 2,097 g, com 30 mL de H_2SO_4 (95% v/v), na presença de um sal de zinco e selénio. Foi realizado um ensaio em branco, com as mesmas condições anteriormente descritas, mas sem amostra sólida.

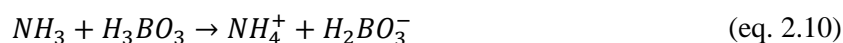
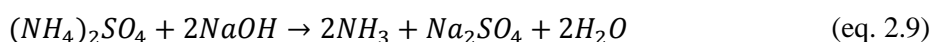
A digestão ocorreu em quatro etapas: 100°C, durante 30 minutos, 180°C, durante 30 minutos, 260°C, durante 30 minutos, e 340°C, durante 90 minutos, num digestor da marca *Velp*® *Scientifica*.

Os digeridos obtidos foram destilados com arraste por vapor da solução em análise, numa unidade de destilação, da marca *Kjeltec System 1002 Distilling Unit Tecator*, em meio fortemente alcalinizado com NaOH e na presença do indicador fenolftaleína. Foram destilados três volumes diferentes de digeridos: 10 mL, 20 mL e 40 mL. Os destilados obtidos foram recolhidos numa solução indicadora de ácido bórico, H_3BO_3 ($0,32 \text{ mol.L}^{-1}$), com coloração roxa. Nas amostras que continham azoto orgânico e amoniacal, a solução com ácido bórico mudou da coloração roxa para verde. Após a destilação, efetuou-se uma titulação da solução com ácido sulfúrico ($0,020 \text{ N}$), até a solução voltar a adquirir uma coloração roxa. As equações químicas 2.8 a 2.11 descrevem as etapas da digestão, destilação e titulação, na determinação do N-*Kjeldahl*:

Digestão:



Destilação:



Titulação:



O teor de N-*Kjeldahl*, nas amostras digeridas, foi determinado de acordo com a equação 2.12:

$$N - Kjeldahl_{digerido} = \frac{(V_{t,amostra} - V_{t,branco}) \times 280}{V_{digerido}} \quad (\text{eq. 2.12})$$

em que,

$N - Kjeldahl_{digerido}$: Azoto no digerido (mg N.L^{-1})

$V_{t,amostra}$: Volume de titulante gasto na titulação da amostra (mL)

$V_{t,branco}$: Volume de titulante gasto na titulação do branco (mL)

$V_{digerido}$: Volume de digerido usado na titulação (mL)

A massa de N-*Kjeldahl* presente nas amostras digeridas foi determinada pela equação 2.13:

$$N - Kjeldahl \text{ no digerido} = \frac{N - Kjeldahl_{digerido} * V_{bal\tilde{a}o}}{1000} \quad (\text{eq. 2.13})$$

em que,

$N - Kjeldahl \text{ no digerido}$: Massa de azoto no digerido (mg N)

$N - Kjeldahl_{digerido}$: Azoto no digerido (mg N.L⁻¹)

$V_{bal\tilde{a}o}$: Volume do balão com o digerido (mL)

A concentração de N-Kjeldahl, na base seca (bs), foi determinada através da equação 2.14:

$$N - Kjeldahl_{res\tilde{a}duo} = \frac{N - Kjeldahl \text{ no digerido}}{M_a} \quad (\text{eq. 2.14})$$

em que,

$N - Kjeldahl_{res\tilde{a}duo}$: Massa de azoto total nos resíduos de casca de batata (mg N.g⁻¹)

$N - digerido$: Massa de azoto no digerido (mg N)

M_a : Massa de amostra seca (g)

O parâmetro N-Kjeldahl é habitualmente designado por Azoto Total, dado que o teor de azoto na matéria orgânica sólida é maioritariamente composta por azoto orgânico a azoto amoniacal, sendo as frações relativas aos nitratos e nitritos muito reduzidas relativamente àquelas frações. Na presente dissertação, este parâmetro será designado por Azoto Total.

2.1.6 Determinação do Fósforo Total

Para se determinar o fósforo total (P-total) foram utilizadas as amostras digeridas resultantes da digestão ácida efetuada para a determinação do N-Kjeldahl.

Preparou-se, inicialmente, 200 mL de agente redutor, com 100 mL de ácido sulfúrico, H₂SO₄ (5N), 30 mL de molibdato de amónio, (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O (0,032 mol.L⁻¹), 1,056 g de ácido ascórbico, C₆H₈O₆ (176,13 M), 10 mL de tartarato de potássio, K(SbO)C₄H₄O₆.0,5H₂O (0,0090 mol.L⁻¹) e água destilada.

A solução padrão de fosfatos (100 mL) foi preparada com 2 mL de solução *stock* (0,0016 mol.L⁻¹) de fosfatos e 100 mL de água destilada.

Os padrões foram preparados com diferentes volumes de solução padrão (0, 5, 10, 15, 20 e 25 mL) e 8 mL de agente redutor, tendo-se completado o volume a 100 mL com água destilada.

As amostras foram preparadas com diferentes volumes de amostras digeridas, alcalinizadas previamente com NaOH (6N) na presença de uma solução indicadora de fenolftaleína, de modo a atingir-se um pH entre 8 e 12. Foi posteriormente adicionado 8 mL de agente redutor, perfazendo-se o volume a 100 mL com água *Milli-Q*. O branco foi preparado de igual modo, mas com a amostra correspondente ao branco digerido, isto é, sem amostra de resíduo de casca de batata.

As absorvâncias dos padrões (0, 5, 10, 15, 20, 25 µg P) e das amostras foram medidas num espectrofotômetro, da marca *Shimadzu UV-120-11*, a um comprimento de onda de 880 nm.

Os valores da massa de P nas amostras digeridas, utilizadas na determinação do fósforo na reta de calibração, foram calculados com base na equação da reta de calibração Absorvância vs Massa de P (yy;xx) (equação 2.15), para o comprimento de onda de 880 nm.

$$y = 0,0105x - 0,0077 \quad (\text{eq. 2.15})$$

$$R^2 = 0,997$$

em que,

x: Massa de P (µg P)

y: Absorvância das amostras a 880 nm

As concentrações de P-total, na base seca (bs), foram determinadas de acordo com as equações 2.16 e 2.17:

$$\text{Massa de P no digerido} = \frac{\text{Massa de P} \times V_{\text{balão}}}{V_a} \quad (\text{eq. 2.16})$$

em que,

Massa de P no digerido: Massa de fósforo no digerido (µg P)

Massa de P: Massa de fósforo (µg P) determinada a partir da reta de calibração (eq. 2.15)

$V_{\text{balão}}$: Volume do balão contendo o digerido (mL)

V_a : Volume de amostra (mL)

$$[P] = \frac{\text{Massa de P no digerido}}{M_a} \quad (\text{eq. 2.17})$$

em que,

[P]: Concentração de fósforo total ($\mu\text{g P.g}^{-1}$)

Massa de $P_{digerido}$: Massa de fósforo no digerido ($\mu\text{g P}$)

M_a : Massa de amostra seca (g)

2.1.7 Caracterização elementar

Como foi referido no início do capítulo (ver secção 2.1), o resíduo de casca de batata foi caracterizado relativamente à sua composição elementar, nomeadamente carbono, hidrogénio, azoto, enxofre e oxigénio pelo LNEG-UEZ. Na Tabela 2.1 encontram-se descritos os métodos utilizados na caracterização elementar desse resíduo.

Tabela 2.1- Quadro resumo dos métodos analíticos utilizados na caracterização elementar do resíduo de casca de batata (informação pessoal de LNEG-UEZ, 2012).

| Parâmetro | Metodologia |
|--|---|
| Humidade (%tq) | Secagem da amostra a $105\pm 2^\circ\text{C}$, numa atmosfera de ar, até obtenção de peso constante. A humidade é calculada a partir da diferença entre o peso inicial e o peso final da amostra (perda de massa). |
| Cinzas (%bs) | Aquecimento da amostra a 550°C , em ar, sob condições bem controladas. |
| C (%bs) H (%bs) N (%bs) S (%bs) | Analisador automático de C, H, N e S por combustão da amostra em atmosfera de ar e quantificação do CO_2 , H_2O , NO_x e SO_2 . |
| O (% bs) | Calculado por diferença: $O = 100 - C - H - N - S - \text{Cinzas}$ |

2.2 Unidade Laboratorial de Digestão Anaeróbia

A unidade laboratorial de DA, utilizada no presente trabalho, era constituída por um digestor CSTR – *Continuous stirred tank reactor*. Este tipo de digestor pode ser caracterizado como um reactor biológico onde o resíduo, ou vulgarmente designado por afluente, é misturado continuamente com o conteúdo ativo do digestor. O contacto entre os microrganismos e o resíduo fresco é proporcionado através de uma agitação contínua suave.

Nesta unidade laboratorial foram criadas condições de DA em regime termofílico, a 50°C. Os processos de digestão anaeróbia mais convencionais operam a temperaturas mesofílicas, na gama dos 35-37°C. Contudo, a gama de temperaturas termofílicas oferece várias vantagens sobre as temperaturas mesofílicas, uma vez que apresentam taxas de reação mais rápidas, maior produção de biogás, e elevadas taxas de destruição de microrganismos patogénicos (Kim *et al.*, 2006).

O aquecimento do digestor foi conseguido através de uma cinta de aquecimento disposta em redor do vaso de vidro do digestor. Esta cinta encontrava-se ligada a um módulo de controlo digital da temperatura, o qual possuía um termopar para medição da temperatura no interior do digestor.

O sistema era também constituído por um sistema de receção e de medição do volume de biogás produzido durante os ensaios de DA.

O digestor (Figura 2.2) era constituído por um recipiente cilíndrico em vidro, com 2,1 L de volume útil, com uma tampa em aço inoxidável, na qual se encontrava instalada uma entrada para alimentação do digestor e uma saída do efluente. A entrada e a saída do digestor eram controladas através de uma bomba peristáltica de dupla-cabeça, de modo a garantir-se que o volume de entrada era igual ao volume de saída. Esta bomba era operada manualmente e funcionou de modo intermitente (ver secção 2.3.2).

Na tampa do digestor encontravam-se ainda instalados um termopar para medição da temperatura, um eléctrodo de pH e um eléctrodo de medição do potencial redox.

Na Figura.2.3 observam-se os módulos de controlo da temperatura, do pH e do potencial redox, bem como a bomba peristáltica de doseamento de NaOH. Esta bomba permitia o doseamento de NaOH para o interior do digestor, sempre que o valor do pH do líquido descia abaixo de 7,0. A bomba de adição da base era operada automaticamente pelo módulo de controlo do pH.

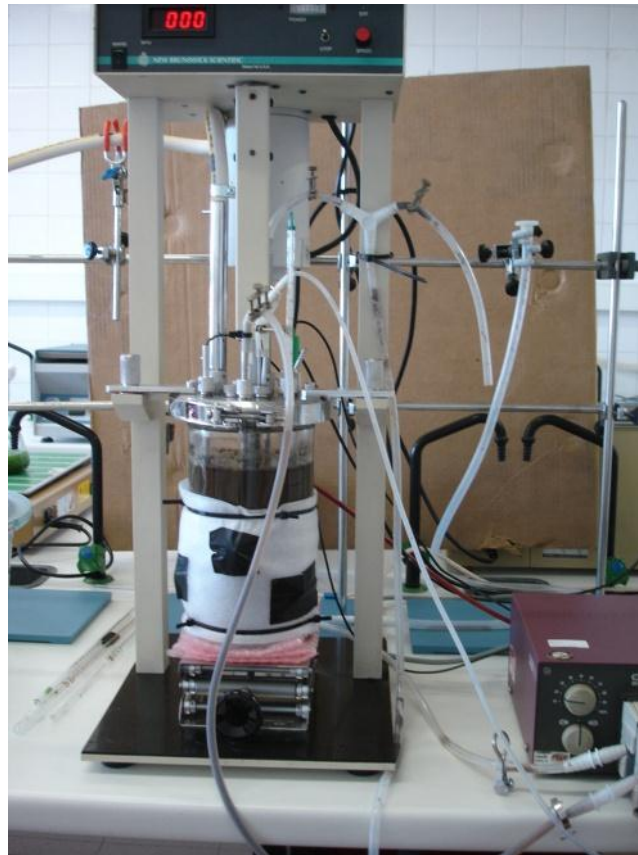


Figura 2.2- Digestor Termofílico.

O digestor encontrava-se ainda equipado com um sistema de agitação/mistura permanente, constituído por um veio ligado a um motor e dois sistemas de pás. As pás encontravam-se localizadas a meio e à superfície do líquido, de modo a evitar a deposição de lamas no fundo do digestor e a formação de escumas à superfície do líquido. A agitação foi mantida a uma velocidade muito reduzida, de cerca de 10 rpm, para evitar a perturbação dos flocos anaeróbios e permitir a transferência de gases entre os microrganismos presentes nesse floco.

A alimentação do digestor (ver secção 2.3.2) foi realizada com auxílio de uma bomba peristáltica de dupla-cabeça (Figura.2.3).

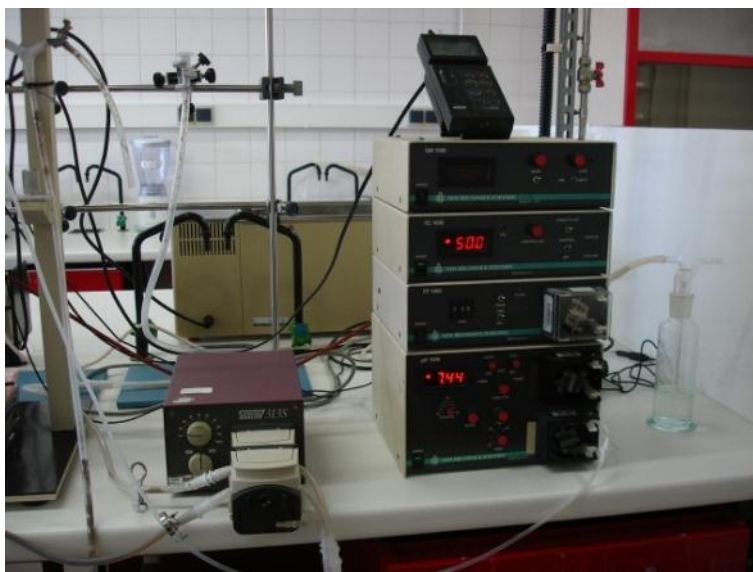


Figura.2.3- Bomba peristáltica de dupla-cabeça (à esquerda) e Controlador de Temperatura, pH e Potencial redox (à direita).

O sistema de receção e de medição do volume de biogás, produzido durante os ensaios, era constituído por uma coluna de acrílico, com uma escala graduada de medição do volume de biogás produzido (Figura 2.4). A coluna de medição de biogás tinha 9,384 cm de diâmetro interno (medição efetuada com um paquímetro calibrado; precisão: $\pm 0,001$ cm) e 53 cm de altura (medição efetuada com uma escala graduada de metal).

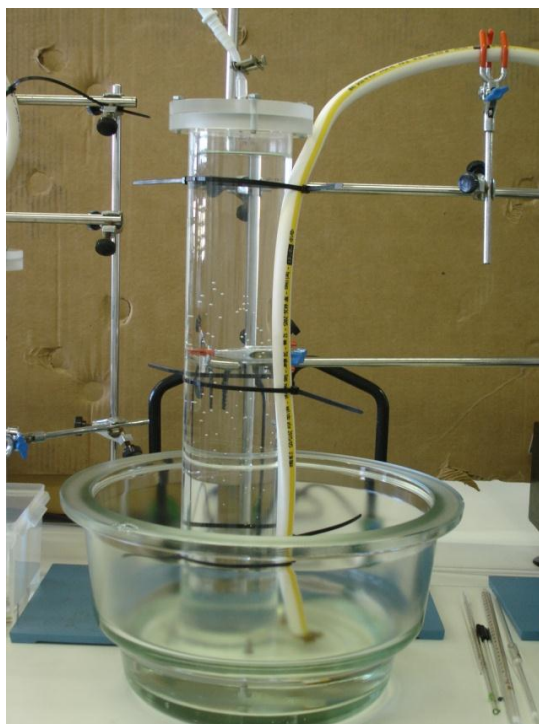


Figura 2.4- Coluna de receção e medição de biogás.

No início de cada ensaio de DA, esta coluna encontrava-se preenchida com água desionizada. O biogás produzido no interior do digestor criava condições de pressão, sendo enviado para a coluna de biogás através da tubagem que ligava o *headspace* do digestor à coluna de biogás. O biogás produzido ocupava assim o espaço do líquido, sendo possível, desta forma, conhecer o volume de biogás produzido através de uma escala graduada.

Na Figura 2.5 encontra-se esquematizado todo o sistema de DA utilizado na presente dissertação.

2.3 Ensaios de Digestão Anaeróbia, Controlo e Funcionamento do Digestor

Os ensaios de DA tiveram como principal objetivo estudar o efeito dos pré-tratamentos térmicos dos resíduos de casca de batata na eficiência do processo de DA, em particular, no rendimento de produção de biogás e na qualidade do biogás produzido. Para cada pré-tratamento estudado (ver secção 2.3.1) foram realizados dois ensaios de digestão anaeróbia. O resíduo de casca de batata foi sempre submetido a um pré-tratamento mecânico, por trituração, independentemente dos pré-tratamentos térmicos estudados, de modo a reduzir-se o tamanho das partículas da casca de batata. Este procedimento foi adotado com o objetivo de se facilitar o processo de digestão em si e de evitar que ocorressem episódios de obstrução dos tubos de entrada e saída dos afluente e efluente.

O inóculo foi proveniente do digestor anaeróbio termofílico (53°C) da Estação de Tratamento e Valorização Orgânica (ETVO) da Valorsul. Esta unidade encontra-se dedicada ao tratamento e valorização de matéria orgânica proveniente de restaurantes, hotéis, cantinas e mercados da região Norte da Área Metropolitana de Lisboa.

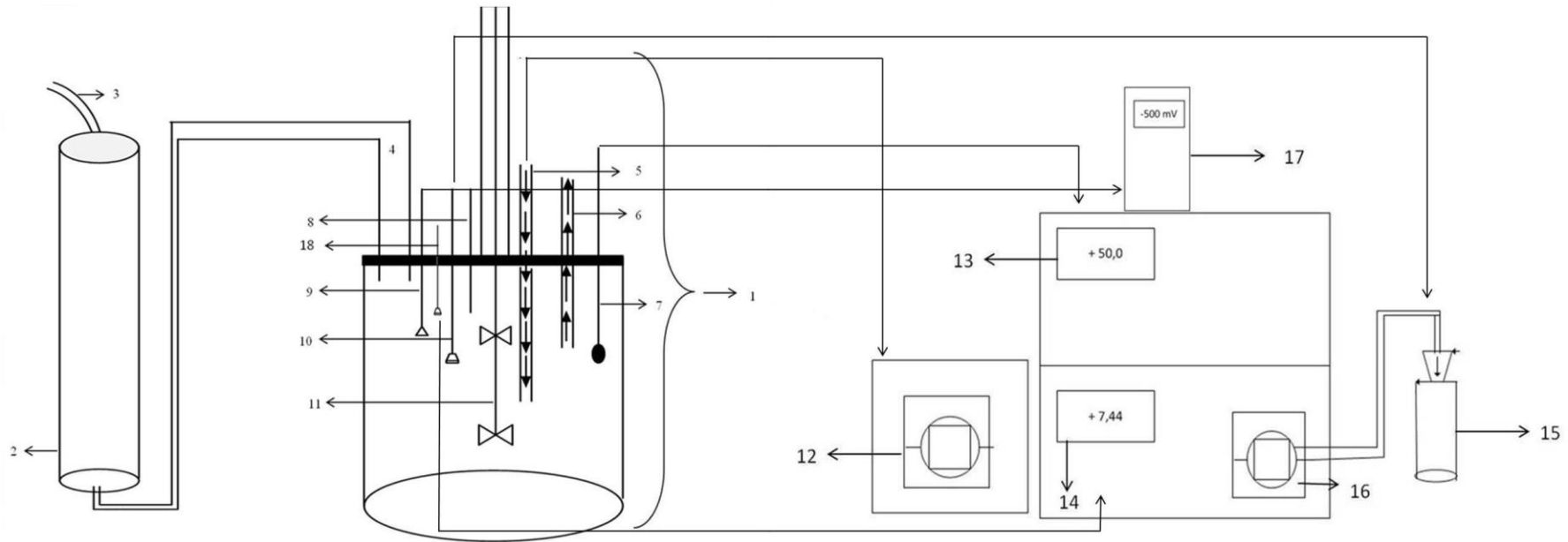


Figura 2.5- Representação Esquemática do digestor anaeróbio termofílico CSTR e coluna de retenção e medição do volume de biogás. Legenda: 1- Digestor termofílico CSTR; 2- Coluna de retenção e medição do volume de biogás; 3- Ponto de colheita de biogás; 4- Tubo de recolha do biogás no “headspace” do digestor; 5- Entrada do afluente; 6- Saída do efluente; 7- Termómetro; 8- Termopar; 9- Eléctrodo de potencial redox; 10- Linha de entrada de NaOH; 11- Sistema de agitação 12- Bomba peristáltica com dupla-cabeça, de alimentação; 13- Módulo de controlo da temperatura; 14- Módulo de controlo do pH; 15- Reservatório de NaOH; 16- Linha de injeção do NaOH; 17- Módulo de controlo do Potencial redox; 18 – Eléctrodo de pH.

2.3.1 Pré-tratamentos dos resíduos de casca de batata

2.3.1.1 Pré-Tratamento Mecânico

O pré-tratamento mecânico consistiu na trituração de 200 g de resíduo húmido de casca de batata. Esta massa do resíduo era misturada com 500 mL de água desionizada (*Elix 5, Millipore*). A trituração foi realizada num moinho de lâminas, da marca *Phillips Blender HR 2020*, durante 2 minutos, até que esta mistura (Figura 2.6) passasse por um crivo, da marca *Retsch*, com uma malha de 2 mm. Este pré-tratamento foi sempre aplicado a todos os resíduos de casca de batata que foram utilizados em todos os ensaios de DA.



Figura 2.6- Resíduo de casca de batata triturado.

2.3.1.2 Pré-Tratamentos Térmicos

Os tratamentos térmicos estudados consistiram na autoclavagem, numa autoclave da marca *DARLAB K-400*, sob diferentes condições de tempo de autoclavagem, da mistura resultante do tratamento mecânico. Foi utilizada uma temperatura de autoclavagem de 122°C, a qual foi aplicada durante diferentes intervalos de tempo (Tabela 2.2). No final destes ensaios, foram feitas duas alimentações com o resíduo de casca de batata sem qualquer tipo de pré-tratamento térmico, mas tendo sido submetido ao pré-tratamento mecânico de trituração. Na Tabela 2.2, os ensaios e os respetivos pré-tratamentos são apresentados por ordem crescente do tempo de

autoclavagem, o que não correspondeu necessariamente à ordem da sua execução no laboratório.

Tabela 2.2- Resumo dos pré-tratamentos aplicados ao resíduo de casca de batata.

| Ensaio | Pré-Tratamento Mecânico | Pré-Tratamento Térmico | Nomenclatura |
|----------------|-------------------------|--------------------------|--------------|
| 1º Alimentação | ☑ | Não aplicado | E (1) |
| 2º Alimentação | ☑ | Não aplicado | E (2) |
| 3º Alimentação | ☑ | 122°C durante 20 minutos | E122.20 (3) |
| 4º Alimentação | ☑ | 122°C durante 20 minutos | E122.20 (4) |
| 5º Alimentação | ☑ | 122°C durante 35 minutos | E122.35 (5) |
| 6º Alimentação | ☑ | 122°C durante 35 minutos | E122.35 (6) |
| 7º Alimentação | ☑ | 122°C durante 55 minutos | E122.55 (7) |
| 8º Alimentação | ☑ | 122°C durante 55 minutos | E122.55 (8) |

2.3.2 Alimentação do Digestor Anaeróbio

Cada alimentação do digestor foi realizada com 200 g de resíduo húmido de casca de batata, diluído em 500 mL de água desionizada (*Elix 5, Millipore*), correspondendo a um volume conhecido (de aproximadamente 550 mL) de substrato orgânico (casca de batata submetida ou não submetida a pré-tratamento térmico), designado por afluente. O pH do afluente foi sempre corrigido com NaOH, até um valor de $8,55 \pm 0,31$ (analisador *Orion S410* com um eléctrodo de vidro *ROSS* que incorpora um padrão interno e um termopar para compensação de temperatura).

Para evitar alterações bruscas da temperatura no interior do digestor, o afluente era aquecido em banho termostatzado, até uma temperatura média de 55°C, antes da entrada no digestor. Deste modo, foi possível manter a temperatura no interior do digestor próxima de 50°C, mesmo durante a sua alimentação.

A entrada do afluente no interior do digestor era realizada com o auxílio de um funil ligado ao tubo de alimentação. A sucção era realizada pela bomba peristáltica de dupla cabeça, a qual era operada manualmente. Esta bomba peristáltica de dupla cabeça permitia retirar,

simultaneamente, um volume equivalente de efluente do interior do digestor relativamente ao volume de afluente que era introduzido.

As operações de alimentação foram efetuadas sempre no final de cada ensaio de digestão anaeróbia, o qual coincidia com o fim do ciclo de produção de biogás, ou seja quando a produção diária de biogás era praticamente nula.

Todos os procedimentos ocorreram sempre em condições anaeróbias, com auxílio de pinças para trancar os tubos de alimentação e de remoção de efluente, de modo a evitar a entrada de ar para o interior do digestor. As linhas de entrada do afluente e de saída do efluente permaneciam encerradas desde o final de cada alimentação e durante cada um dos ensaios de digestão anaeróbia, de modo a evitar-se a entrada de ar no digestor.

2.3.3 Decurso dos Ensaios de Digestão Anaeróbia

Após cada alimentação do digestor anaeróbio, as condições de funcionamento e os parâmetros operacionais foram controlados e registados com uma frequência quase diária. Foram registados os valores referentes à temperatura, pH, potencial redox e altura do biogás. Se a altura do biogás contido na coluna de retenção fosse suficiente para a medição com o analisador de biogás, era feita a caracterização do mesmo em termos de CH_4 , CO_2 , O_2 , H_2S , CO , H_2 e limite de explosão. Se a altura do biogás não fosse suficiente para se proceder a essa caracterização, ele era deixado no interior da coluna de armazenamento e acumulava com o biogás produzido nos dias seguintes, até haver um volume suficientemente grande para ser analisado (cerca de 5 cm de biogás).

O sistema de agitação do digestor foi mantido em funcionamento constante ao longo dos ensaios de DA, com uma agitação suave de cerca de 10 rpm, de modo a evitar-se uma turbulência muito acentuada que causasse a quebra dos flocos biológicos e dificultasse a transferência de gases entre os microrganismos.

Cada ensaio de DA era considerado como terminado quando a produção diária de biogás, ao longo de um período de 3 dias, era praticamente nula ou vestigial. Nessa altura, era preparado novo afluente para a alimentação do digestor. Apenas nas fases de alimentação do digestor é que eram recolhidas amostras do afluente e do efluente.

2.3.4 Caracterização dos Afluente e Efluente do Digestor Anaeróbio

Em cada uma das alimentações do digestor anaeróbio procedeu-se à recolha de amostras do afluente e efluente. Essas amostras foram sujeitas à determinação de diferentes parâmetros físico-químicos que permitiram avaliar a eficiência do processo de digestão anaeróbia.

2.3.4.1 Determinação do teor em Sólidos Totais, Fixos e Voláteis

Para a determinação dos ST, SF e SV nas amostras dos afluente e efluente do digestor anaeróbio, foi necessário proceder-se previamente à determinação da tara das cápsulas de quartzo, a $103\pm1^{\circ}\text{C}$ e a $550\pm50^{\circ}\text{C}$, numa mufla micro-ondas da marca *CEM MAS 7000*.

Uma vez que as amostras (5 mL) dos afluente e efluente do digestor se apresentavam no estado líquido, estas foram previamente evaporadas num banho de água, a aproximadamente 70°C , de seguida secas a $103\pm1^{\circ}\text{C}$ e, finalmente, calcinadas a $550\pm50^{\circ}\text{C}$. Após cada um dos passos de secagem e calcinação, as amostras e os cadinhos foram arrefecidos, num exsiccador contendo sílica-gel, e pesadas numa balança, da marca *Denver Instrument Company TR 603* (precisão: $\pm 0,001$ g), de modo a obter-se os valores dos sólidos totais e dos sólidos fixos, respetivamente.

Os ST foram calculados de acordo com a equação 2.18:

$$ST = \frac{(P_1 - P_0)}{V_a} \times 1000 \quad (\text{eq. 2.18})$$

em que,

ST : Teor de sólidos totais (g.L^{-1})

P_0 : Tara do cadinho (g)

P_1 : Massa seca de amostra e tara do cadinho (g)

V_a : Volume de amostra (mL)

Os SF foram calculados de acordo com a equação 2.19:

$$SF = \frac{(P_2 - P_0)}{V_a} \times 1000 \quad (\text{eq. 2.19})$$

em que,

SF : Teor de sólidos fixos (g.L^{-1})

P_0 : Tara do cadinho (g)

P_2 : Massa de cinzas e tara do cadinho (g)

V_a : Volume de amostra (mL)

Os SV foram calculados de acordo com a equação 2.20:

$$SV = \frac{(P_1 - P_2)}{V_a} \times 1000 \quad (\text{eq. 2.20})$$

em que,

SV : Teor de sólidos voláteis (g.L^{-1})

P_1 : Massa seca de amostra e tara do cadinho (g)

P_2 : Massa das cinzas e tara do cadinho (g)

V_a : Volume de amostra (mL)

2.3.4.2 Determinação da CQO Total

A CQO total (CQOt), das amostras do afluente e do efluente do digestor anaeróbio, foi determinada seguindo o mesmo princípio previamente descrito na caracterização do resíduo de casca de batata (ver secção 2.1.3), com um volume de amostra de 20 mL. Contudo uma vez que o teor de matéria orgânica esperado era muito elevado, as amostras foram diluídas numa razão de 1:25.

A CQOt foi calculada através da equação 2.21:

$$CQOt = \frac{(V_{t-branco} - V_{t-amostra})}{V_a * 1000} * 8000 * Fd * T \quad (\text{eq. 2.21})$$

em que,

$CQOt$: Carência Química de Oxigénio total (g.L^{-1})

$V_{t-branco}$: Volume de titulante gasto no branco (mL)

$V_{t-amostra}$: Volume de titulante gasto na amostra (mL)

V_a : Volume de amostra (mL)

Fd : Fator de diluição

T : Título (N)

O Título foi determinado de acordo com a equação 2.6 (ver secção 2.1.3).

2.3.4.3 Determinação da CQO Solúvel

A CQO solúvel (CQOs), tanto das amostras do afluente como do efluente, foi determinada com uma centrifugação prévia das amostras a 10956 g, durante 10 minutos, numa centrífuga refrigerada, da marca *Sigma 4K15C*, a uma temperatura de 20°C. Após a centrifugação, o

sobrenadante foi recolhido, diluído (1:10) e submetido à determinação da CQO. O método utilizado na determinação deste parâmetro seguiu o descrito na determinação da CQO dos resíduos de casca de batata (ver secção 2.1.3), com um volume de amostra de 20 mL.

A CQOs foi calculada de acordo com a equação 2.21 utilizada para a CQOt (ver secção 2.3.4.2), tendo-se incorporado um fator de diluição de 10.

2.3.4.4 Determinação da CBO₅

O método utilizado para a determinação da CBO₅ das amostras do afluente seguiu o mesmo princípio descrito para a determinação da CBO₅ dos resíduos de casca de batata (ver secção 2.1.4), com um volume de afluente de 1 mL, diluído em 200 mL de água desionizada (*Elix 5, Millipore*).

A CBO₅ foi calculada de acordo com a equação 2.22:

$$CBO_5 = \frac{P * F_c * V_a}{V_{afluente} * 1000} \quad (\text{eq. 2.22})$$

em que,

CBO₅: Carência Bioquímica de Oxigénio (mg O₂.L⁻¹)

P: Pressão indicada no aparelho (mbar)

F_c: Fator de conversão da pressão em massa de oxigénio consumido (mg O₂.mbar⁻¹.L⁻¹)

V_a: Volume de amostra (mL)

V_{afluente}: Volume de afluente (mL)

2.3.4.5 Determinação do Azoto Kjeldahl

As determinações do azoto seguiram o mesmo princípio utilizado para as determinações feitas no resíduo de casca de batata (ver secção 2.1.5). O teor de *N – Kjeldahl_{digerido}* e *N – Kjeldahl no digérito* foram determinados de acordo com as equações 2.12 e 2.13, respetivamente (ver secção 2.1.5). O volume de amostra utilizado foi de 2,5 mL. O ensaio branco foi realizado com 2,5 mL de água desionizada (*Elix 5, Millipore*).

A concentração de Azoto Kjeldahl, no afluente e efluente do digestor, foi determinada através da equação 2.23:

$$N - Kjeldahl = \frac{N - Kjeldahl \text{ no digerido}}{V_a} * 1000 \quad (\text{eq. 2.23})$$

em que,

$N - Kjeldahl$: Massa de Azoto Kjeldahl nos afluente e efluente (mg N.L⁻¹)

$N - digerido$: Massa de Azoto Kjeldahl no digerido (mg N)

V_a : Volume de amostra (mL)

Na presente dissertação, este parâmetro será designado por Azoto Total, embora se tenha a noção que as frações relativas aos nitratos e nitritos não foram quantificadas. Contudo, não seria expectável que os teores de nitratos e nitritos fossem elevados, uma vez que em processos de DA o azoto tende a apresentar-se maioritariamente nas formas de azoto orgânico e amoniacal.

2.3.4.6 Determinação do Fósforo

As determinações do fósforo seguiram o mesmo método utilizado para as determinações feitas no resíduo de casca de batata (ver secção 2.1.6), com um volume de 2,5 mL de amostra, e 2,5 mL de água desionizada para o branco.

Os valores da massa de P nas amostras digeridas, utilizadas na determinação do fósforo através da reta de calibração, foram calculados com base na equação da reta de calibração Absorvância vs Massa de P (yy;xx) (equação 2.15) (ver secção 2.1.6), para o comprimento de onda de 880 nm.

A concentração de P-total foi calculada de acordo com a equação 2.24:

$$[P] = \frac{\text{Massa de } P_{\text{digerido}}}{V_a} \quad (\text{eq. 2.24})$$

em que,

$[P]$: Concentração de Fósforo total (mg P.L⁻¹)

$\text{Massa de } P_{\text{digerido}}$: Massa de fósforo no digerido (µg P)

V_a : Volume de amostra (mL)

2.3.5 Quantificação e Caracterização do Biogás

A quantificação do biogás foi realizada através da medição da sua altura na coluna de armazenamento, através de uma escala graduada de metal. O volume de biogás foi determinado pela sua altura na coluna de armazenamento e pela dimensão da secção interna dessa coluna,

tendo em conta que a coluna de armazenamento do biogás apresentava uma secção interna circular. O cálculo do volume de biogás foi assim determinado através da equação 2.25:

$$V_{biogás} = \pi \cdot r^2 \cdot h \quad (\text{eq. 2.25})$$

em que,

$V_{biogás}$: Volume do biogás (cm³)

r : Raio da secção interna da coluna de armazenamento do biogás (cm)

h : Altura de biogás na coluna de armazenamento (cm)

A composição do biogás foi realizada através de um analisador de biogás, da marca *Gas Data, GFM Series 410*, que permitiu quantificar os seguintes gases: CH₄ (%); CO₂ (%); O₂ (%); H₂S (ppm); CO (ppm); H₂ (ppm) e *Lower Explosive Limit* (LEL - %). O biogás é bombado para o interior do analisador através de uma bomba interna, sendo previamente filtrado por uma membrana com uma porosidade de 0,2 µm. Os teores de CH₄ e CO₂ são depois analisados por uma sonda de infravermelhos e o O₂, o H₂S e o CO por sensores eletroquímicos de gás.

O biogás foi ainda caracterizado relativamente ao volume de metano produzido (equação 2.26), caudal diário de metano (equação 2.27) e produção média diária de metano (equação 2.28):

$$V_{CH_4} = \frac{\%_{CH_4} * V_{biogás}}{100} \quad (\text{eq. 2.26})$$

em que,

V_{CH_4} : Volume de CH₄ produzido (cm³)

$\%_{CH_4}$: Percentagem de CH₄ medido no analisador de gás (%)

$V_{biogás}$: Volume de biogás produzido (cm³)

$$Q_{CH_4} = \frac{V_{CH_4}}{(t_f - t_i)} \quad (\text{eq. 2.27})$$

em que,

Q_{CH_4} : Caudal diário de CH₄ (cm³.dia⁻¹)

V_{CH_4} : Volume de CH₄ produzido (cm³)

t_f : Dia final da acumulação do biogás na coluna (dias)

t_i : Dia inicial da acumulação de biogás na coluna (dias)

$$Pmd_{CH_4} = \frac{V_{acumulado\ CH_4}}{t} \quad (\text{eq. 2.28})$$

em que,

Pmd_{CH_4} : Produção média diária de CH_4 ($cm^3 \cdot dia^{-1}$)

$V_{acumulado\ CH_4}$: Volume de acumulado de CH_4 (cm^3)

t : Tempo de ensaio (dias)

2.3.6 Parâmetros de eficiência de remoção de matéria orgânica e de rendimento do biogás

As eficiências de remoção em termos de CQOt e SV foram calculadas de acordo com as equações 2.29 e 2.30:

$$Eficiência\ remoção_{CQOt} = \frac{\bar{x}CQOt_{afluente} - \bar{x}CQOt_{efluente}}{\bar{x}CQOt_{afluente}} \quad (eq. 2.29)$$

em que,

$Eficiência\ remoção_{CQOt}$: Eficiência de remoção de CQOt (adimensional)

$\bar{x}CQOt_{afluente}$: Média da CQOt dos afluentes dos ensaios replicados ($g \cdot L^{-1}$)

$\bar{x}CQOt_{efluente}$: Média da CQOt dos efluentes dos ensaios replicados ($g \cdot L^{-1}$)

$$Eficiência\ remoção_{SV} = \frac{\bar{x}SV_{afluente} - \bar{x}SV_{efluente}}{\bar{x}SV_{afluente}} \quad (eq. 2.30)$$

em que,

$Eficiência\ remoção_{SV}$: Eficiência de remoção de SV (adimensional)

$\bar{x}SV_{afluente}$: Média dos SV dos afluentes dos ensaios replicados ($g \cdot L^{-1}$)

$\bar{x}SV_{efluente}$: Média dos SV dos efluentes dos ensaios replicados ($g \cdot L^{-1}$)

Os rendimentos de produção de biogás e metano, relativamente ao CQOt removida, foram calculados de acordo com as equações 2.31 e 2.32:

$$\eta_{biogás\ (CQOt\ removida)} = \frac{Qm_{biogás}}{Carga_{CQOt} * Eficiência\ remoção_{CQOt} * V_d} \quad (eq. 2.31)$$

em que,

$\eta_{biogás\ (CQOt\ removida)}$: Rendimento de produção de biogás relativamente ao CQOt removida ($cm^3\ biogás \cdot g^{-1}\ CQOt\ removida$)

$Qm_{biogás}$: Caudal médio de produção de biogás ($cm^3 \cdot dia^{-1}$)

$Carga_{CQOt}$: Carga orgânica de CQOt aplicada ao digestor ($g\ O_2 \cdot L^{-1}\ reactor \cdot dia^{-1}$)

$Eficiência\ remoção_{CQOt}$: Eficiência de remoção de CQOt (adimensional)

V_d : Volume do digestor (L)

$$\eta_{CH_4(CQO\ removida)} = \frac{Qm_{CH_4}}{Carga_{CQOt} * Eficiencia\ remoção_{CQOt} * V_d} \quad (eq. 2.32)$$

em que,

$\eta_{CH_4(CQO\ removida)}$: Rendimento de produção de CH₄ relativamente ao CQOt removida (cm³ metano.g⁻¹ CQOt removida)

Qm_{CH_4} : Caudal médio de produção de CH₄ (cm³.dia⁻¹)

$Carga_{CQOt}$: Carga orgânica de CQOt aplicada ao digestor (g O₂.L⁻¹ reactor.dia⁻¹)

$Eficiencia\ remoção_{CQOt}$: Eficiência de remoção de CQOt (adimensional)

V_d : Volume do digestor (L)

A carga orgânica de CQOt aplicada ao digestor foi calculada de acordo com a equação 2.33.

$$Carga_{CQOt} = \frac{\bar{x}CQOt_{afluente} * V_a}{V_d * TRH} \quad (eq. 2.33)$$

em que,

$Carga_{CQOt}$: Carga orgânica de CQOt (g O₂.L⁻¹ reactor.dia⁻¹)

$\bar{x}CQOt_{afluente}$: Concentração média da CQOt dos afluentes dos ensaios replicados (g.L⁻¹)

V_a : Volume de afluente introduzido em cada alimentação (L)

V_d : Volume do digestor (L)

TRH : Tempo de Retenção Hidráulico de cada um dos replicados dos ensaios (dias)

Os rendimentos de produção de biogás e metano, em termos de SV removidos, foram calculados de acordo com as equações 2.34 e 2.35.

$$\eta_{biogás\ (SV\ removidos)} = \frac{Qm_{biogás}}{Carga_{SV} * Eficiencia\ remoção_{SV} * V_d} \quad (eq. 2.34)$$

em que,

$\eta_{biogás\ (SV\ removidos)}$: Rendimento de produção de biogás relativamente aos SV removidos (cm³ biogás.g⁻¹ SV removidos)

$Qm_{biogás}$: Caudal médio de produção de biogás (cm³.dia⁻¹)

$Carga_{SV}$: Carga de SV aplicada ao digestor (g.L⁻¹ reactor.dia⁻¹)

$Eficiencia\ remoção_{SV}$: Eficiência de remoção de SV (adimensional)

V_d : Volume do digestor (L)

$$\eta_{CH_4(SV\ removidos)} = \frac{Qm_{CH_4}}{Carga_{SV} * Eficiencia\ remoção_{SV} * V_d} \quad (eq. 2.35)$$

em que,

$\eta_{CH_4(SV\ removidos)}$: Rendimento de produção de CH_4 relativamente aos SV removidos (cm^3 metano. g^{-1} SV removidos)

Qm_{CH_4} : Caudal médio de produção de CH_4 ($cm^3.dia^{-1}$)

$Carga_{SV}$: Carga de SV aplicada ao digestor ($g.L^{-1}$ reactor. dia^{-1})

$Eficiencia\ remoção_{SV}$: Eficiência de remoção em termos de SV (adimensional)

V_d : Volume do digestor (L)

A carga de SV aplicada ao digestor foi calculada de acordo com a equação 2.36.

$$Carga_{SV} = \frac{\bar{x}SV_{afluente} * V_a}{V_d * TRH} \quad (eq. 2.36)$$

em que,

$Carga_{SV}$: Carga de SV aplicada ao digestor ($g.L^{-1}$ reactor. dia^{-1})

$\bar{x}SV_{afluente}$: Concentração média dos SV dos afluentes dos ensaios replicados ($g.L^{-1}$)

V_a : Volume de afluente (L)

V_d : Volume do digestor (L)

TRH : Tempo de Retenção Hidráulico de cada um dos replicados dos ensaios (dias)

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização do resíduo de casca de batata

Na Tabela 3.1 apresentam-se os resultados obtidos na caracterização do resíduo de casca de batata.

Tabela 3.1 - Caracterização do resíduo de casca de batata (valores: $\bar{x} \pm \sigma$, com n=5).

| Parâmetro | Unidades | Valor |
|--|----------------------|-----------|
| ST (bh) | g.kg ⁻¹ | 112±18 |
| SF (bh) | g.kg ⁻¹ | 5,80±1,3 |
| SV (bh) | g.kg ⁻¹ | 106±19 |
| Humidade (bh) | g.kg ⁻¹ | 888±18 |
| CQOt (bs) | g.kg ⁻¹ | 1730±293 |
| CBO₅t (bs) | g.kg ⁻¹ | 11,6±2,7 |
| CBO₅t (bs)/CQOt (bs) | adi. | 0,007 |
| N_{Total} (bs) | mg N.g ⁻¹ | 15,5±1,2 |
| Fósforo (bs) | mg P.g ⁻¹ | 3,00±0,92 |
| Carbono (bs) | % m/m | 57,6 |
| C/N | adi. | 37:1 |
| C/P | adi. | 192:1 |
| C/N/P | adi. | 192:5:1 |
| pH | adi. | 5,9±0,61 |

\bar{x} : média; σ : desvio-padrão; n: número de replicados; adi.: adimensional.

Na Tabela 3.2 apresentam-se os resultados obtidos pelo LNEG-UEZ da composição elementar do resíduo.

Tabela 3.2- Caracterização elementar dos resíduos de casca de batata (valores: \bar{x} , com n=3).

| Parâmetro | Valor |
|-----------------------------|--------|
| Humidade (% m/m tq) | 60,34 |
| Cinzas (% m/m bs) | 7,9 |
| C (% m/m bs) | 49,4 |
| H (% m/m bs) | 6,7 |
| N (% m/m bs) | 2,5 |
| S (% m/m bs) | 0,2 |
| O + erros (% m/m bs) | 33,31 |
| C/N | 19,8:1 |

\bar{x} : média; n: número de replicados; tq: resíduo tal-qual recebido com humidade.

Verifica-se, pela Tabela 3.1, que o resíduo de casca de batata apresentava um elevado teor em água com 888 g.kg^{-1} (88,8%) de humidade e um teor de ST de 112 g.kg^{-1} (11,2%). Do teor total de ST, $5,8 \text{ g.kg}^{-1}$ (0,58%) correspondiam a SF e 106 g.kg^{-1} (10,6%) a SV. Uma percentagem inferior de humidade foi encontrada pelo LNEG-UEZ (Tabela 3.2), com 60,34%, a qual pode estar associada ao facto destas determinações terem sido realizadas posteriormente às que foram feitas no DCTB-FCT-UNL, podendo o resíduo ter perdido humidade por evaporação.

No entanto, os resultados obtidos no DCTB-FCT-UNL (Tabela 3.1) estão em concordância com os resultados de outros autores. Schieber and Saldaña (2009), por exemplo, apresentaram resultados idênticos para o teor de humidade, com cerca de 83,3% de água.

Outros autores encontraram resultados semelhantes para a composição da casca de batata. Raynal *et al.* (1998) apresentaram a composição de casca de batata com $119,2 \text{ g.kg}^{-1}$ de ST e $105,5 \text{ g.kg}^{-1}$ de SV. Schieber and Saldaña (2009) indicaram que este tipo de resíduo pode apresentar até cerca de 15,1% de matérias voláteis.

Parawira *et al.* (2004b, 2007) estudaram a composição do resíduo de batata, tendo obtido 19% de ST dos quais 95% representam SV, não havendo neste estudo distinção entre os teores de sólidos para a pele ou para polpa da batata.

Zhu *et al.* (2008) relataram, para um substrato líquido de resíduos de batata, um valor de ST de $10,8 \text{ g.L}^{-1}$ e de SV de $10,3 \text{ g.L}^{-1}$, indicando este último valor que a matéria orgânica é o principal constituinte dos sólidos totais da amostra.

Relativamente à CQOt, o valor de 1730 g.kg^{-1} encontrado na presente dissertação situa-se acima do valor relatado por Raynal *et al.* (1998) de 126 g.kg^{-1} expresso na base húmida. Fang *et al.* (2011) apresentaram um valor de $25,2 \text{ g.L}^{-1}$ para um resíduo líquido de batata, resultante do processamento deste tubérculo.

Relativamente ao teor em carbono, estimou-se um valor de 57,6% (m/m) a partir do valor da CQOt. A determinação efetuada no LNEG-UEZ apontou para um valor de 49,4%. O valor mais elevado que foi estimado a partir da CQOt pode dever-se à interferência de substâncias inorgânicas presentes no resíduo, as quais são quantificadas através da CQOt, mas não são através da quantificação elementar realizada pelo LNEG-UEZ. Para além disso, a estimativa do teor de carbono realizada a partir da CQOt foi feita com base num fator de conversão de O_2 em C de 0,333, o qual pode ser excessivo para o resíduo estudado na presente dissertação.

O valor de carbono determinado no LNEG-UEZ está em concordância com os resultados apresentados, por exemplo, por Kryvoruchko *et al.* (2009), de 41,6% e 45,8% para resíduos de polpa de batata e para uma mistura de polpa e casca de batata, respetivamente.

Alguns macro e micronutrientes são necessários para o crescimento e sobrevivência de grupos específicos de microrganismos durante o processo de DA. No conjunto dos macronutrientes mais importantes encontram-se o carbono, o azoto, o fósforo e o enxofre, embora este último com necessidades baixas, uma vez que se pretende limitar o crescimento de bactérias redutoras do enxofre. No resíduo utilizado, o azoto apresentou valores de 15,5 mg.g⁻¹ (1,55%), relativamente às determinações realizadas no DCTB-FCT-UNL, e de 2,5% para os dados obtidos no LNEG-UEZ. Resultados semelhantes a estes foram encontrados por Kryvoruchko *et al.* (2009), com 1,8% para um resíduo de polpa de batata e 3,8% para resíduos de polpa e casca de batata. Schieber and Saldaña (2009) referiram um valor de 2,6% de proteínas em casca de batata, podendo-se concluir que o teor em azoto deverá ser elevado, uma vez que o teor de proteínas era relativamente elevado.

Com base nos conteúdos de carbono, azoto e fósforo, foi possível determinar-se as razões de C/N, C/P e C/N/P. Verifica-se (Tabela 3.1) que o resíduo apresentava uma razão C/N de 37:1. Kryvoruchko *et al.* (2009) encontraram, para um resíduo de polpa de batata, uma razão C/N de 23,4:1, e para um resíduo de mistura de polpa e casca de batata, uma razão de 12,1:1. De acordo com os resultados do LNEG-UEZ, obteve-se uma razão de C/N de 19,8:1, a qual foi mais próxima da mencionada na literatura. A diferença entre as razões C/N determinadas com base nos valores do DCTB-FCT-UNL e do LNEG-UEZ pode ser explicada pelas diferentes metodologias de determinação do teor em C, uma vez que os valores de N foram aproximados, as quais conduziram a teores de C muito diferentes nos dois conjuntos de resultados.

Segundo Kizilkaya and Bayrakli (2005), os microrganismos utilizam geralmente o carbono e o azoto na proporção de 25-30:1. Razões C/N mais baixas podem ser também observadas, por exemplo, em lamas de depuração de águas residuais, com um valor de aproximadamente 9:1. Esta razão varia consideravelmente conforme os substratos utilizados (Ward *et al.*, 2008). Bouallagui *et al.* (2009) e Khalid *et al.* (2011) sugeriram razões semelhantes, entre 22 e 25:1 e 20 e 35:1, respetivamente.

No que diz respeito à razão C/P, comparando o valor de 150:1, citado por CCE (2000) com o valor obtido na presente dissertação (192:1), conclui-se que o resíduo de batata estudado no presente trabalho apresentou uma elevada razão C/P, devido ao elevado valor estimado de C nos resultados obtidos no DCTB-FCT-UNL. Se se utilizar o valor de C determinado no LNEG-

UEZ, a razão C/P adquire um valor de 165:1, o qual se encontra mais próximo da razão indicada por CCE (2000).

Num estudo em que foram testados substratos de frutas e vegetais, verificou-se que a relação de C/N/P de 100:4,6:0,5 era adequada à DA (Bouallagui *et al.*, 2003), o que seria equivalente a uma razão de 200:9,2:1. Relativamente ao resíduo de casca de batata estudado na presente dissertação, encontrou-se uma razão C/N/P de 192:5:1, a qual é próxima da razão referida por Bouallagui *et al.* (2003). Pode-se assim concluir que a razão C/N/P determinada no resíduo que foi utilizado na presente dissertação era próxima da que foi considerada como ótima para a DA, por aqueles autores.

O principal problema da utilização da casca de batata como substrato orgânico na DA pode estar relacionado com a disponibilidade dos substratos orgânicos para a população de microrganismos. A razão CBO₅t/CQOt (Tabela 3.1) foi muito reduzida (0,007), o que indica que os substratos orgânicos, apesar de estarem presentes em teores elevados no resíduo de casca de batata, estão pouco disponíveis para sofrerem biodegradação. Este facto justifica a necessidade de se submeter este resíduo a um pré-tratamento, com o objetivo de tornar os substratos orgânicos, que fazem parte da sua composição, mais acessíveis à atividade biológica.

Os valores de pH do resíduo de casca de batata rondaram o valor de $5,90 \pm 0,61$, o que indica a tendência deste resíduo para acidificar os meios em que seja introduzido. Assim, tal como já foi referido anteriormente, antes de cada alimentação do digestor anaeróbio, o pH do resíduo triturado foi corrigido com NaOH (6N), até se atingir um valor de pH de $8,55 \pm 0,31$. Bouallagui *et al.* (2004a, 2004b, 2005) sugerem que a correção dos valores de pH deve ser realizada com adição de hidróxido de sódio, uma vez que em instalações sem nenhum controlo de pH, este tem tendência a descer rapidamente, provocando uma inibição das bactérias metanogénicas. Para além disso, sendo o NaOH uma base forte, este composto garante um poder de neutralização dos ácidos relativamente elevado, sem ser necessária a adição de um elevado teor da base e, consequentemente, de sódio, ao meio, que poderia alterar o seu poder osmótico e condicionar o crescimento celular.

Substratos orgânicos, como a batata, com elevados teores de glúcidos, são normalmente considerados mais adequados para a produção de etanol, ao invés da conversão em biogás. O rendimento de etanol obtido através da batata é aproximadamente de $0,4 \text{ L.kg}^{-1} \text{ ST}$, com um total energético de $9,8 \text{ MJ.kg}^{-1} \text{ ST}$. Contudo, a eficiência energética desta conversão corresponde a cerca de 60%, valor este inferior à obtida através da DA, com um valor de eficiência de conversão que pode atingir os 95% ($16,4 \text{ MJ.kg}^{-1} \text{ ST}$). A mais elevada eficiência

de conversão energética da DA suporta a ideia de que esta é uma tecnologia preferencial para a conversão de resíduos de batata em biogás (Parawira *et al.*, 2004b). Por outro lado, há também que considerar que os resíduos da casca de batata apresentam, na sua composição, celulose, que é um substrato de difícil biodegradação. Este facto não permitiria obter rendimentos energéticos tão elevados para a produção de etanol como os que se encontram indicados anteriormente, sem a utilização de pré-tratamentos. Contudo, a capacidade de degradação da celulose pelos microrganismos envolvidos na DA é relativamente superior à dos microrganismos que são utilizados nos processos fermentativos para a produção de etanol. Deste modo, a redução do rendimento energético de produção de etanol seria ainda maior do que indicado anteriormente para a produção de biogás, no caso da utilização do resíduo de casca de batata nestes dois processos.

3.2 Ensaios de digestão anaeróbia

3.2.1 Ensaio sem pré-tratamento térmico

Os resultados obtidos na caracterização do afluente (A) e efluente termofílico (ET), para os dois replicados do ensaio sem pré-tratamento térmico do resíduo mas com trituração prévia, são apresentados na Tabela 3.3.

Estes dois replicados do ensaio sem pré-tratamento térmico decorreram com um TRH de 9,6 dias.

Tabela 3.3- Caracterização dos afluentes (A) e efluentes (ET) dos dois replicados do ensaio sem pré-tratamento térmico do resíduo, mas com trituração.

| Parâmetro | Unidades | 1º Replicado | | 2º Replicado | |
|--------------------------------------|----------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|
| | | Afluente (A) - 1 | Efluente (ET) -1 | Afluente (A) -2 | Efluente (ET) -2 |
| ST | g.L ⁻¹ | 26,00 | 13,80 | 25,80 | 13,70 |
| SF | g.L ⁻¹ | 1,20 | 7,40 | 2,30 | 7,80 |
| SV | g.L ⁻¹ | 26,50 | 6,40 | 23,50 | 5,90 |
| CQOt | g.L ⁻¹ | 43,72 | 14,15 | 55,12 | 28,85 |
| CQOs | g.L ⁻¹ | 1,81 | 1,76 | 5,85 | 3,85 |
| CBO ₅ t | g.kg ⁻¹ | 14,64 | n.d | 32,95 | n.d |
| CBO ₅ t (bs)/CQOt (bs) | adi. | 0,34 | n.d. | 0,60 | n.d |
| P Total | mg P.L ⁻¹ | 87,08 | 148,80 | 167,56 | 117,59 |
| N-Kjeldahl | mg N.L ⁻¹ | 156,80 | 112,00 | 134,40 | 112,00 |

n.d.: não determinado; adi.: adimensional.

Para este ensaio, sem pré-tratamento térmico, observou-se, no primeiro replicado, uma diminuição dos ST entre o afluente e o efluente, de 26,00 g.L⁻¹ para 13,80 g.L⁻¹, correspondendo a 46,9% de remoção, e nos SV de 26,50 g.L⁻¹ para 6,40 g.L⁻¹, correspondendo a 75,8% de remoção.

No segundo replicado registou-se também uma diminuição no teor de sólidos do afluente para o efluente, com 46,9% (de 25,80 g.L⁻¹ para 13,70 g.L⁻¹) e 74,9% (de 23,50 g.L⁻¹ para 5,90 g.L⁻¹) de remoção de ST e SV, respetivamente.

Para a CQOt obteve-se uma remoção de 67,6% (de 43,72 g.L⁻¹ para 14,15 g.L⁻¹), enquanto que a CQOs não apresentou alterações significativas. No segundo replicado, a CQO total e solúvel apresentaram uma percentagem de remoção de 47,7% (de 55,12 g.L⁻¹ para 28,85 g.L⁻¹) e 34,2% (de 5,85 g.L⁻¹ para 3,85 g.L⁻¹), respetivamente.

A CBO_{5t} apresentou uma concentração total de 14,64 g.kg⁻¹ no primeiro replicado e de 32,95 g.kg⁻¹ no segundo replicado. A razão CBO_{5t}/CQOt foi de 0,34 e 0,60 para o primeiro e segundo replicados, respetivamente, indicando que uma parte significativa da matéria orgânica presente no afluente, do primeiro replicado, não se encontrava disponível para biodegradação, mas apresentando um aumento da sua fração no segundo replicado.

Pode ainda concluir-se que o tratamento de trituração do resíduo de casca de batata permitiu aumentar significativamente a fração de substrato orgânico biologicamente oxidável, comparativamente ao resíduo de casca de batata bruto (sem nenhum pré-tratamento). Isto é evidenciado pelo aumento da razão CBO_{5t}/CQOt de 0,007, no resíduo bruto, para valores de 0,34 e 0,60, no resíduo triturado que foi utilizado nos dois replicados deste ensaio.

No primeiro replicado, o fósforo aumentou do afluente para o efluente e o azoto apresentou uma ligeira descida, com uma remoção de 28,6%. No segundo replicado, estes dois parâmetros diminuíram do afluente para o efluente, com remoções de 29,8% e 16,6% para o fósforo e para o azoto, respetivamente. Estes valores indicam que só apenas no segundo replicado deste ensaio foram atingidas condições de funcionamento mais próximas de uma situação de equilíbrio da população microbiana.

Relativamente aos parâmetros operacionais do digestor, a evolução dos valores médios da temperatura, pH e potencial redox nos dois replicados, para o estudo sem pré-tratamento térmico do resíduo, encontram-se esquematizados nas Figura 3.1 a Figura 3.3.

Na Figura 3.1 encontra-se representada a variação dos valores médios de temperatura, com os respetivos desvios-padrão.

No tempo de ensaio 0 d foi registada a temperatura média mais baixa (48,2°C), tendo depois sido atingida uma temperatura constante e próxima de 49,9°C no decorrer de todo o ensaio.

A temperatura média mais baixa registada no início dos dois replicados pode ser explicada pelo efeito da alimentação do digestor com resíduo fresco de casca de batata. Apesar deste resíduo ter sido pré-aquecido num banho de água, a 55°C, a temperatura do resíduo não atingiu esse valor e causou uma redução de aproximadamente 2°C no interior do digestor, após cada uma das alimentações.

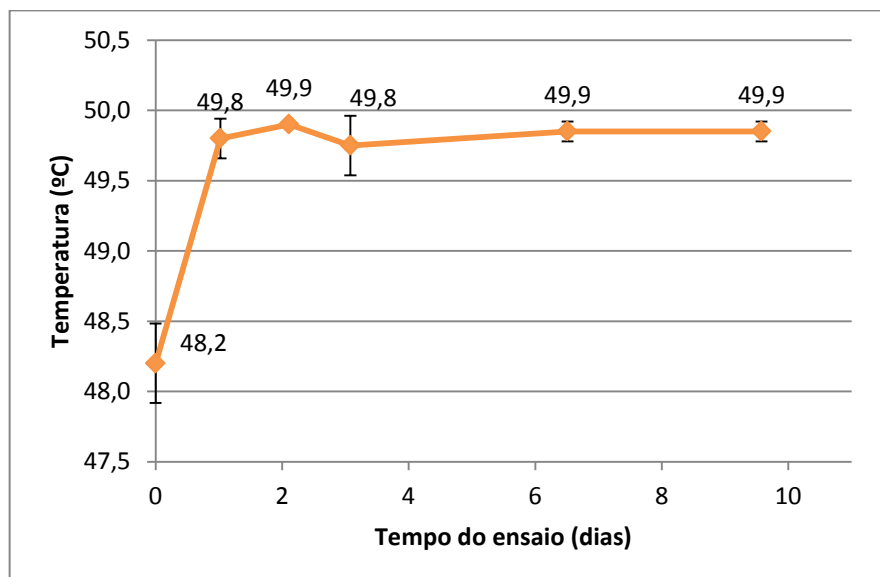


Figura 3.1- Variação da temperatura média e desvios-padrão no digestor anaeróbio, nos dois replicados do ensaio sem pré-tratamento térmico do resíduo.

Na Figura 3.2 apresenta-se a variação dos valores médios de pH ao longo dos dois replicados.

Verificou-se uma descida do pH, até um valor médio de 7,1, nos dois primeiros dias dos replicados e uma subida gradual nos restantes dias de ensaio, até um valor médio de 7,4.

A descida inicial do pH, nos primeiros dias dos ensaios, pode ser explicada pelos processos fermentativos intensos que conduzem à formação de CO₂ e AGV, os quais podem provocar a acidificação do meio. O aumento do pH, a partir do 2º dia de ensaio, é devido à remoção de ambos aqueles compostos pela intensificação das fases acetogénicas e metanogénicas, pela

diminuição da fase fermentativa e pela correção automática do pH que era feita no digestor, através da adição de NaOH (6N).

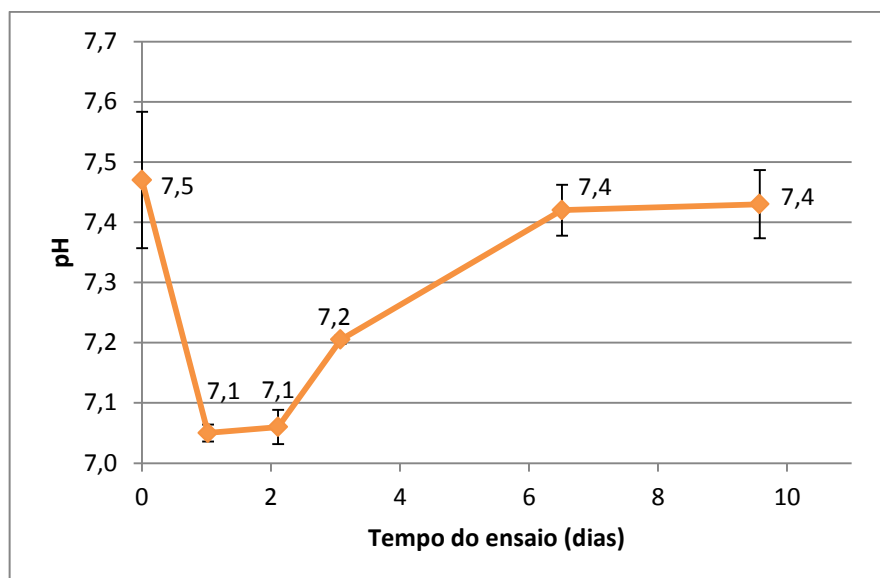


Figura 3.2- Variação do pH médio e desvios-padrão no digestor anaeróbio, nos dois replicados do ensaio sem pré-tratamento térmico do resíduo.

Na Figura 3.3 apresenta-se a variação dos valores médios do potencial redox ao longo dos dois replicados.

O potencial redox constitui um dos parâmetros com resposta mais rápida face a uma situação de instabilidade no digestor. Este é também um indicador da manutenção das condições de anaerobiose, indispensáveis à atividade das bactérias envolvidas no processo de DA.

A monitorização deste parâmetro foi realizada em paralelo com as medições de biogás. Segundo Deublein and Steinhäuser (2008), é recomendado um ambiente francamente redutor no digestor, em que o potencial redox se deve encontrar abaixo de -250 mV, em particular durante a acetogénese/metanogénese.

O potencial redox apresentou uma ligeira oscilação ao longo dos dois ensaios replicados. O menor valor registado ocorreu entre o 6º e o 8º dia (-512 mV). No entanto, apesar da inconstância dos valores do potencial redox, estes mantiveram-se sempre muito abaixo de -250 mV, garantindo um ambiente redutor bastante intenso, favorável ao estabelecimento de um ambiente anaeróbio no interior do digestor.

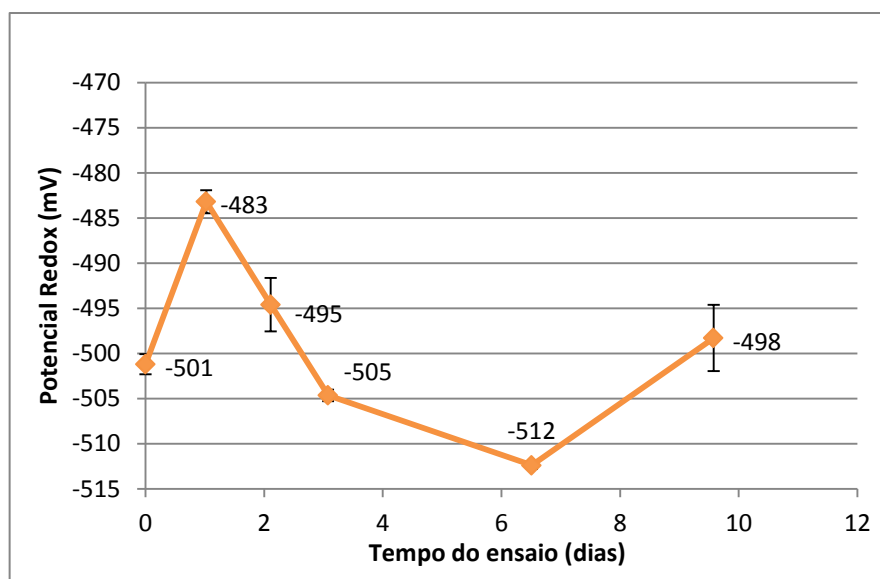


Figura 3.3- Variação do potencial redox médio e desvios-padrão no digestor anaeróbico, nos dois replicados do ensaio sem pré-tratamento térmico do resíduo.

A variação da composição do biogás, relativamente aos gases CH_4 , CO_2 e O_2 , ao longo dos dois replicados, é apresentada na Figura 3.4.

A percentagem de metano apresentou um crescimento acentuado nas primeiras 48 h da realização dos replicados, tendo-se atingido cerca de 70,9% (v/v). Observou-se posteriormente uma segunda fase, entre o segundo dia e o terceiro dia de ensaio, com uma diminuição do teor de metano, mas que ainda assim permitiu atingir um valor médio de 51,6% (v/v). Foi ainda registada uma terceira fase, entre o terceiro dia e o final dos ensaios, na qual se observou um aumento de cerca de 36% (v/v) do teor de metano no biogás, culminando com uma percentagem máxima de 87,9% (v/v).

Estes resultados obtidos são semelhantes aos relatados por Parawira *et al.* (2004b), com um teor máximo de metano no biogás de 84% (v/v), numa DA mesofílica, em fluxo descontínuo, realizada com resíduos de polpa de batata. Resultados menos favoráveis foram obtidos por Raynal *et al.* (1988). Este trabalho foi realizado em diversos reatores de liquefação prévia de diferentes tipos de resíduos, os quais se encontravam ligados ao reator central de metanogénese de filme microbiano em leito. Os autores obtiveram 23% (v/v) de metano e mais de 75% (v/v) de CO_2 na composição do biogás, indicando uma reduzida atividade metanogénica e uma intensa atividade fermentativa.

Parawira *et al.* (2005) submeteram resíduos de casca de batata a uma DA em dois estágios. O resíduo foi triturado previamente, em condições semelhantes às realizadas neste trabalho. O teor em metano, no biogás, variou entre 67% e 77% (v/v) no primeiro estágio, e entre 69% e 82% (v/v) no segundo estágio.

O CO₂ apresentou um pico máximo de produção, com 48,8% (v/v), no primeiro dia da realização dos replicados, que deverá estar associado à intensificação dos processos fermentativos nas fases de hidrólise e acidogénese. A partir do terceiro dia, registou-se uma redução do teor de CO₂, devido quer à redução dos processos fermentativos, quer à sua utilização na fase de metanogénese para a produção de metano.

O O₂ apresentou sempre um valor de 0,0% (v/v), ao longo da realização dos replicados do ensaio, o que demonstra que as condições anaeróbias foram conseguidas e mantidas ao longo do decurso de ambos os replicados.

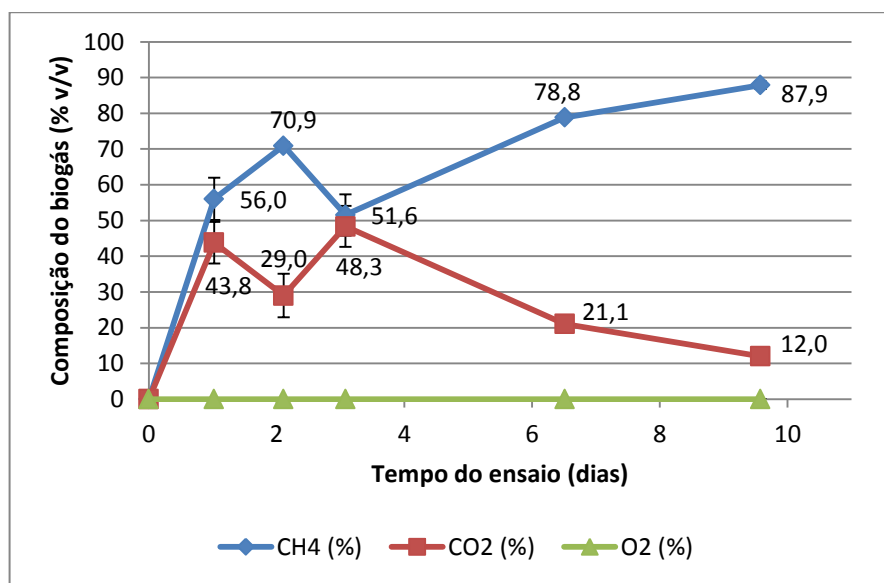


Figura 3.4- Composição média e desvios-padrão do biogás, em CH₄, CO₂ e O₂, nos dois replicados do ensaio sem pré-tratamento térmico do resíduo.

A Figura 3.5 apresenta a variação da composição do biogás, relativamente aos gases H₂S, CO e H₂, ao longo dos dois replicados do ensaio sem pré-tratamento térmico.

A presença do gás sulfídrico foi praticamente vestigial ao longo dos dois ensaios replicados. Observou-se a presença constante de monóxido de carbono e de hidrogénio. Estes gases apresentaram um pico de produção inicial, entre o primeiro e o terceiro dias de ensaio, seguindo-se uma tendência de decréscimo a partir do quinto dia até ao final da realização dos

replicados. Este decréscimo pode ser explicado pela redução progressiva dos processos fermentativos e, no caso do H_2 , ao seu consumo na fase da metanogénese para a produção de CH_4 .

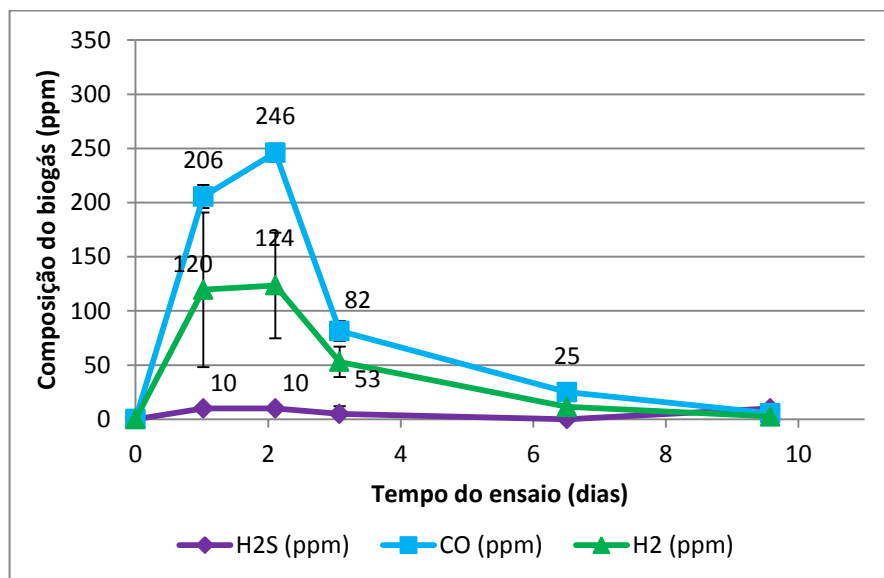


Figura 3.5- Composição média e desvios-padrão do biogás em H_2S , CO e H_2 dos dois replicados do ensaio sem pré-tratamento térmico do resíduo.

Na Tabela 3.4 apresenta-se a quantificação média do biogás, dos dois replicados do ensaio sem pré-tratamento térmico, em termos do volume de biogás produzido, do volume de metano produzido e do caudal diário de metano.

Observou-se uma produção elevada de biogás no primeiro dia dos ensaios ($1003 \pm 89 \text{ cm}^3$). Uma segunda etapa foi observada nos segundo e terceiro dias dos ensaios, com uma produção inferior à anterior, com valores de $716 \pm 54 \text{ cm}^3$ e $698 \pm 98 \text{ cm}^3$, respetivamente. A partir deste ponto ocorreu um pico de produção, com $1605 \pm 675 \text{ cm}^3$, diminuindo esta a partir deste dia até ao final do ensaio.

Em termos de volume de metano, os maiores volumes produzidos estão associados às mais elevadas produções de biogás, com um pico de produção a partir do sexto dia, com $1266 \pm 537 \text{ cm}^3$ de metano. A rápida produção inicial de metano pode estar associada ao efeito do fornecimento de uma nova carga de substrato (resíduo fresco de casca de batata adicionado ao digestor) à população microbiana, em fase predominantemente metanogénica, resultante da alimentação anterior. A diminuição subsequente deve-se ao desenvolvimento rápido da

atividade da população fermentativa, que causa uma diluição do CH_4 devido à intensa produção de CO_2 .

Observou-se um caudal máximo de CH_4 no primeiro dia de ensaio, com $549 \pm 43 \text{ cm}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$. Parece ter ocorrido um efeito de estímulo positivo das bactérias metanogénicas com a alimentação do digestor com resíduo fresco de casca de batata. Esse estímulo pode estar associado ao fornecimento de novos nutrientes, como também ao aumento da produção de CO_2 e H_2 , os quais são utilizados por algumas destas bactérias na produção de metano.

Tabela 3.4- Quantificação média do volume de biogás, volume de metano e caudal diário de metano do ensaio sem pré-tratamento térmico do resíduo (valores: $\bar{x} \pm \sigma$, com $n=2$).

| Tempo de ensaio (dias) | Ensaio sem pré-tratamento térmico | | |
|---------------------------|--|---|--|
| | Volume médio de biogás ⁽¹⁾ (cm^3) | Volume médio de CH_4 ⁽²⁾ (cm^3) | Caudal médio diário CH_4 ⁽³⁾ ($\text{cm}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$) |
| 1,0 | 1003 ± 89 | 559 ± 10 | 549 ± 43 |
| 2,1 | 716 ± 54 | 508 ± 45 | 469 ± 72 |
| 3,1 | 698 ± 98 | 357 ± 10 | 369 ± 8 |
| 6,5 | 1605 ± 675 | 1266 ± 537 | 360 ± 91 |
| 9,6 | 391 ± 24 | 343 ± 26 | 123 ± 47 |

(1) Volume de biogás produzido no intervalo de tempo que decorreu entre a leitura anterior e a que foi efetuada nesse dia de ensaio;

(2) Volume de metano produzido no intervalo de tempo que decorreu entre a leitura anterior e a que foi efetuada nesse dia de ensaio.

(3) Volume de metano produzido no intervalo de tempo que decorreu entre a leitura anterior e a que foi efectuada nesse dia de ensaio.

\bar{x} : média; σ : desvio-padrão; n: número de replicados.

A produção média diária de metano encontra-se apresentada na Figura 3.6. Esta produção média diária de metano corresponde ao volume acumulado de metano, produzido até ao dia da medição, por tempo de ensaio decorrido.

Registou-se uma produção média diária máxima de metano no primeiro dia de ensaio dos replicados ($549 \pm 43 \text{ cm}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$), diminuindo gradualmente até ao final do ensaio. A produção média diária global, isto é, para os 9,6 dias de duração do ensaio, foi estimada em $320 \text{ cm}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$.

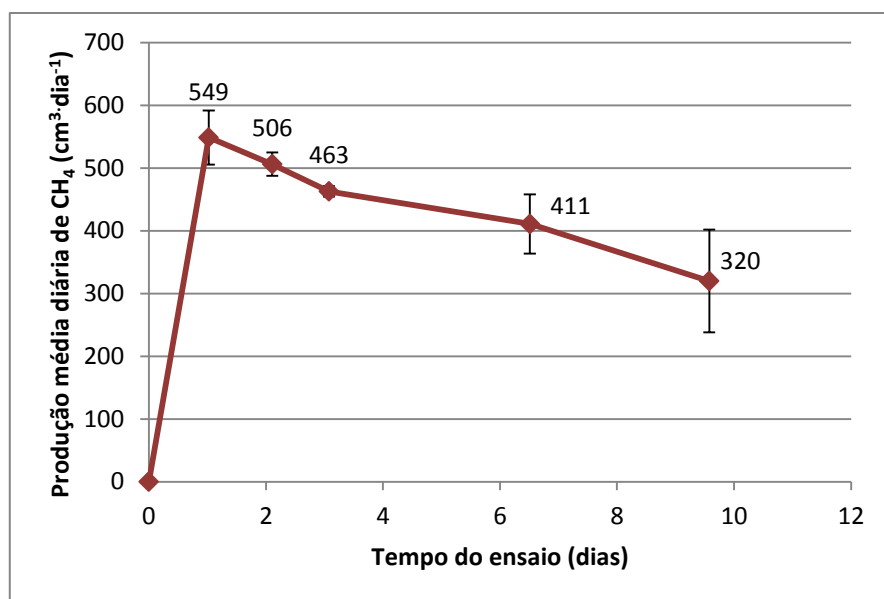


Figura 3.6- Produção média diária e desvios-padrão de metano no ensaio sem pré-tratamento térmico.

Os rendimentos de produção de biogás e metano, em termos de CQO e SV removidos, são apresentados na Tabela 3.5.

Relativamente à CQO, obteve-se um rendimento de produção de biogás de 250 ± 20 cm³.g⁻¹ CQO_{removida} e um rendimento de produção de metano de 182 ± 19 cm³.g⁻¹ CQO_{removida}. Em relação aos SV, o ensaio sem pré-tratamento térmico apresentou um rendimento de produção de biogás de 370 ± 34 cm³.g⁻¹ SV_{removidos} e um rendimento de produção de metano de 269 ± 31 cm³.g⁻¹ SV_{removidos}.

Tabela 3.5- Rendimentos de produção de biogás e metano em termos de CQO e SV removidos do ensaio sem pré-tratamento térmico do resíduo (valores: $\bar{x} \pm \sigma$, com n=2).

| Ensaio sem pré-tratamento térmico | |
|--|--------|
| Rendimento produção de biogás (cm ³ .g ⁻¹ CQO _{removida}) | 250±20 |
| Rendimento produção de CH ₄ (cm ³ .g ⁻¹ CQO _{removida}) | 182±19 |
| Rendimento produção de biogás (cm ³ .g ⁻¹ SV _{removidos}) | 370±34 |
| Rendimento produção de CH ₄ (cm ³ .g ⁻¹ SV _{removidos}) | 269±31 |

\bar{x} : média; σ : desvio-padrão; n: número de replicados.

Um rendimento em metano semelhante foi obtido por Parawira *et al.* (2004b) com 320 cm³.g⁻¹ SV_{removidos} na digestão anaeróbia, a 37°C, de resíduos de batata.

Um estudo de DA, em condições semelhantes ao estudo desenvolvido nesta dissertação, num digestor CSTR, a 55°C, com resíduos de batata, apresentou um valor máximo de composição de metano de 58% (v/v), com um rendimento de biogás situado no intervalo entre 650 e 851 cm³.g⁻¹ SV_{adicionado} (Linke, 2006). Caso este intervalo fosse expresso em função dos SV removidos, tal como foi na presente dissertação, os valores de rendimento de produção de biogás seriam superiores aos que foram registados na presente dissertação, assumindo uma percentagem de remoção de SV de cerca de 50%. Caso a percentagem de remoção de SV fosse inferior, os rendimentos em biogás seriam semelhantes aos que foram apresentados na Tabela 3.5.

Num trabalho em que se usou sumo de batata para alimentar um digestor anaeróbio, a funcionar em *batch*, obteve-se um potencial máximo de metano de 470 cm³.g⁻¹ SV_{adicionado} (Fang *et al.*, 2011). Os valores encontrados nesta dissertação foram inferiores aos encontrados neste trabalho, assumindo uma percentagem de remoção de SV de cerca de 50%.

3.2.2 Ensaio E122.20

Os resultados obtidos na caracterização do afluente (A122.20) e do efluente termofílico (ET122.20), para os dois replicados do ensaio E122.20 (trituração e autoclavagem a 122°C, durante 20 minutos), são apresentados na Tabela 3.6. Os dois replicados do ensaio E122.20 foram realizados com um TRH de 11 dias.

Tabela 3.6- Caracterização do afluentes e do efluente dos dois replicados do ensaio E122.20 (trituração e autoclavagem do resíduo a 122°C, durante 20 min).

| Parâmetro | Unidades | 1º Replicado | | 2º Replicado | |
|-------------------------------------|----------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|
| | | Afluente (A122.20) - 3 | Efluente (ET122.20) -3 | Afluente (A122.20) -4 | Efluente (ET122.20) -4 |
| ST | g.L ⁻¹ | 30,60 | 20,80 | 27,20 | 20,50 |
| SF | g.L ⁻¹ | 2,10 | 8,10 | 1,30 | 9,30 |
| SV | g.L ⁻¹ | 28,50 | 12,70 | 25,90 | 11,20 |
| CQOt | g.L ⁻¹ | 23,54 | 11,62 | 24,24 | 10,68 |
| CQOs | g.L ⁻¹ | 4,85 | 3,03 | 4,65 | 0,80 |
| CBO _{5t} | g.kg ⁻¹ | 10,98 | n.d | 10,98 | n.d |
| CBO _{5t} (bs)/CQOt (bs) | adi. | 0,47 | n.d | 0,45 | n.d |
| P Total | mg P.L ⁻¹ | 241,3 | 116,10 | 55,16 | 154,95 |
| N-Kjeldahl | mg N.L ⁻¹ | 123,20 | 252,00 | 112,00 | 252,00 |

n.d.: não determinado; adi.: adimensional.

Pela análise dos resultados da Tabela 3.6, verifica-se que, no primeiro replicado, houve uma diminuição do teor de ST e SV do afluente para o efluente, com percentagens de remoção de 32% (de 30,60 g.L⁻¹ para 20,80 g.L⁻¹) e 55,4% (de 28,5 g.L⁻¹ para 12,70 g.L⁻¹), respetivamente.

No segundo replicado ocorreu uma remoção de 24,6 % (de 27,20 g.L⁻¹ para 20,5 g.L⁻¹) para os ST e de 56,8% (de 25,90 g.L⁻¹ para 11,20 g.L⁻¹) para os SV. As eficiências de remoção dos ST foram mais elevadas no primeiro ensaio e, em relação aos SV, mais elevadas no segundo ensaio.

As CQO total e solúvel, no primeiro replicado, também diminuíram do afluente para o efluente do digestor. A CQOt foi caracterizada por uma percentagem de remoção de 50,6%, correspondendo a 11,62 g.L⁻¹ no final do ensaio, e a CQOs por 37,5% de remoção, correspondendo a 3,03 g.L⁻¹ no final do ensaio.

No segundo replicado registou-se também uma remoção, com uma degradação de 60% (de 24,24 g.L⁻¹ para 10,68 g.L⁻¹) expressa em CQOt e 82,8% (de 4,65 g.L⁻¹ para 0,80 g.L⁻¹) expressa em CQOs. Em termos da degradação da matéria orgânica pode-se constatar que o segundo replicado mostrou melhores resultados de eficiência de remoção do que o primeiro replicado.

A CBO_{5t} apresentou um valor de 10,98 g.kg⁻¹ nos dois afluentes autoclavados, a 122°C, durante 20 minutos. A razão CBO_{5t}/CQOt foi de 0,47, para o primeiro replicado, e de 0,45, para o segundo replicado. Estes valores encontram-se abaixo do valor 0,5, o qual é considerado como o valor mínimo para se considerar um resíduo como biodegradável. Para além disso, não foram muito diferentes dos que foram obtidos no ensaio com trituração mas sem autoclavagem, indicando que mais de metade da matéria orgânica estava pouco disponível para sofrer biodegradação e que o processo de autoclavagem a 122°C, durante 20 minutos, não alterou consideravelmente a fração de matéria orgânica biologicamente disponível.

O fósforo apresentou uma redução significativa do afluente para o efluente do digestor, no primeiro replicado, com uma remoção de 51,9% (de 241,3 mg.L⁻¹ para 116,1 mg.L⁻¹), enquanto que o azoto Kjeldahl aumentou entre aqueles dois fluxos.

No segundo replicado, estes dois parâmetros aumentaram, mas o azoto manteve-se constante, apresentando resultados iguais no final da realização dos dois replicados (252,0 mg.L⁻¹).

O fósforo é um nutriente essencial para o bom funcionamento do processo anaeróbio, devendo estar presente no meio numa razão N/P de 7/1 (Silveira, 2009).

Tendo em conta a concentração de N-Kjeldahl, podemos concluir que se verificou défice de fósforo nos afluentes dos dois replicados, uma vez que apresentaram proporções N/P de 0,51/1 e 2/1, respetivamente.

A evolução dos valores médios da temperatura, pH e potencial redox dos dois replicados, para o ensaio em que o resíduo foi submetido a autoclavagem a 122°C, durante 20 minutos, encontram-se esquematizados nas Figura 3.7 a Figura 3.9.

Na Figura 3.7 observa-se uma variação positiva de cerca de 1°C, entre o início do ensaio e o segundo dia (de 47,7°C para 48,8°C). A temperatura mais baixa registada no início do ensaio está associada à alimentação do digestor, não tendo sido o aquecimento do afluente, antes da entrada no digestor, suficiente para o colocar a uma temperatura de 50°C. Consequentemente, ocasionou uma descida da temperatura no interior do mesmo.

A ocorrência de choques térmicos pode afetar significativamente o desempenho das bactérias, nomeadamente a sua taxa de sobrevivência, para além de influenciar também o seu crescimento. Deste modo, uma alteração brusca na temperatura pode provocar um desequilíbrio na população microbiológica, que pode resultar numa paragem do processo de digestão. Contudo, a variação de temperatura no digestor, no início do ensaio, não parece ter afetado significativamente o desempenho da população microbiana, uma vez que, tal como se demonstra seguidamente, o digestor apresentou, de imediato, um decréscimo acentuado do pH e uma significativa produção de CO₂ e CH₄, os quais podem ser associados à atividade bacteriana anaeróbia.

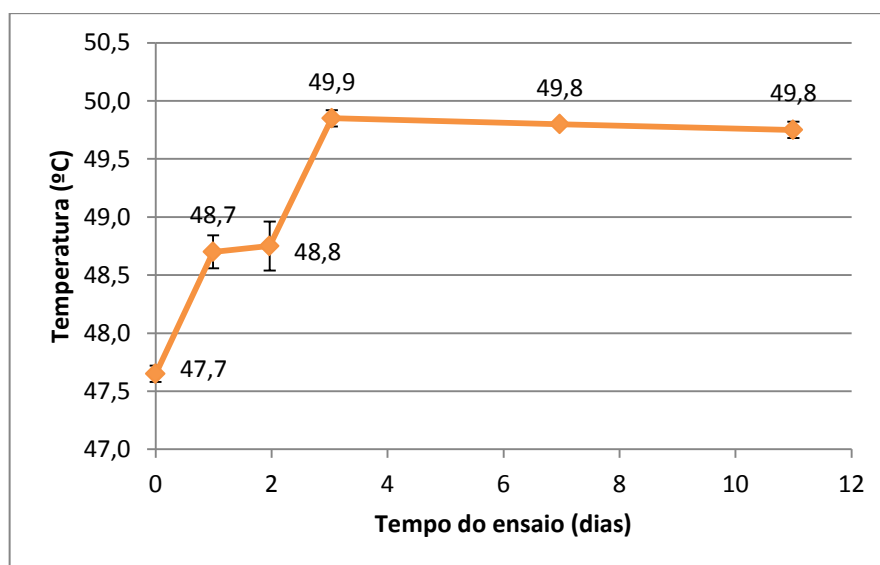


Figura 3.7- Variação da temperatura média e desvios-padrão no digestor anaeróbio, nos dois replicados do ensaio E122.20.

Ao longo do ensaio E122.20 (Figura 3.8), o pH não se manteve constante, havendo uma ligeira descida no primeiro dia (7,0), seguido de uma aumento progressivo até ao 7º dia de ensaio (7,6).

O decréscimo do pH, no primeiro dia de ensaio, foi semelhante ao que foi observado no ensaio sem autoclavagem do resíduo, mas com trituração. Mais uma vez se poderá explicar este decréscimo do pH com a produção acentuada de CO₂ e AOV, nas fases fermentativas da DA (hidrólise e acidogénese).

O aumento posterior do pH é devido a diferentes fatores: diminuição da produção de CO₂ e AOV; aumento da utilização destes compostos nas fases de acetogénese e metanogénese; efeito progressivo da adição automática de NaOH (6N) ao meio, para correção do pH.

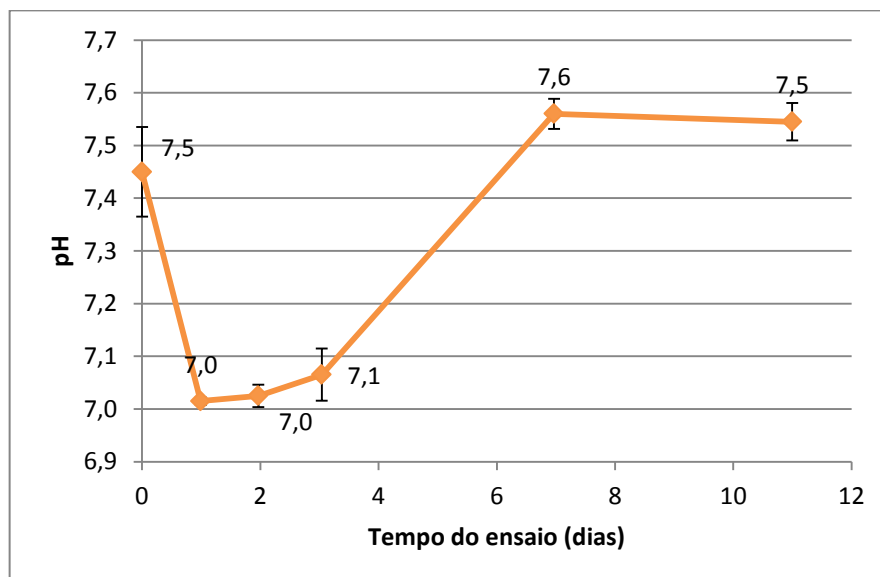


Figura 3.8- Variação do pH médio e desvios-padrão no digestor anaeróbio, nos dois replicados do ensaio E122.20.

Relativamente ao potencial redox (Figura 3.9), observou-se um aumento do seu valor no 1º dia de ensaio, devido à adição do resíduo fresco, no tempo 0 d, o qual é um ambiente rico em substâncias oxidantes, uma vez que a autoclavagem foi realizada na presença de ar atmosférico.

A partir do segundo dia de ensaio registou-se uma descida gradual do potencial redox, até um valor de -538 mV, devido à atividade das bactérias anaeróbias, tendo-se obtido condições redutoras favoráveis à DA.

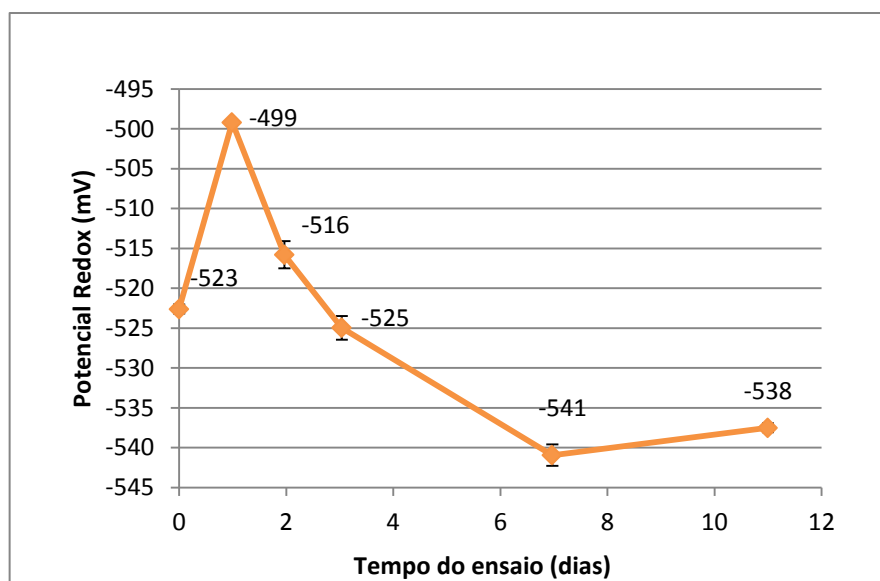


Figura 3.9- Variação do potencial redox médio e desvios-padrão no digestor anaeróbio, nos dois replicados do ensaio E122.20.

A Figura 3.10 apresenta a variação da composição do biogás, relativamente aos gases CH_4 , CO_2 e O_2 , ao longo dos dois replicados do ensaio E122.20.

A percentagem de metano apresentou um crescimento muito acentuado nas primeiras 24 h da realização dos replicados, tendo-se atingido cerca de 74,9% (v/v) CH_4 .

Observou-se posteriormente uma segunda fase, entre o primeiro dia e o terceiro dia de ensaio, com uma diminuição ligeira do teor de metano. Foi ainda registada uma terceira fase, entre o terceiro dia e o final do ensaio, na qual se observou um aumento de cerca de 23% (v/v) do teor de metano no biogás, culminando com uma percentagem máxima de 93,4% (v/v).

O CO_2 apresentou uma percentagem máxima entre o primeiro dia e o terceiro dia da realização dos replicados, com 29,9% (v/v). Contudo, a partir deste dia registou-se uma redução da percentagem de CO_2 , devido quer à redução dos processos fermentativos, quer à sua utilização na fase de metanogénese para produção de metano, atingindo-se uma percentagem mínima de 6,6% (v/v).

Quando as condições progridem a favor das bactérias metanogénicas, a composição do biogás evoluiu, aumentando o teor de CH_4 e diminuindo o de CO_2 . Quando a fase metanogénica predomina, o teor em metano aumenta, podendo atingir valores típicos entre 50% e 80% (v/v) (CCE, 2000). Neste ensaio, verificou-se que a percentagem máxima de metano superou os valores típicos documentados na literatura, com uma percentagem máxima de 93,4% (v/v).

O O_2 apresentou sempre um valor de 0,0% (v/v), ao longo da realização dos ensaios replicados, o que demonstra que as condições anaeróbias foram atingidas e mantidas ao longo da realização dos ensaios.

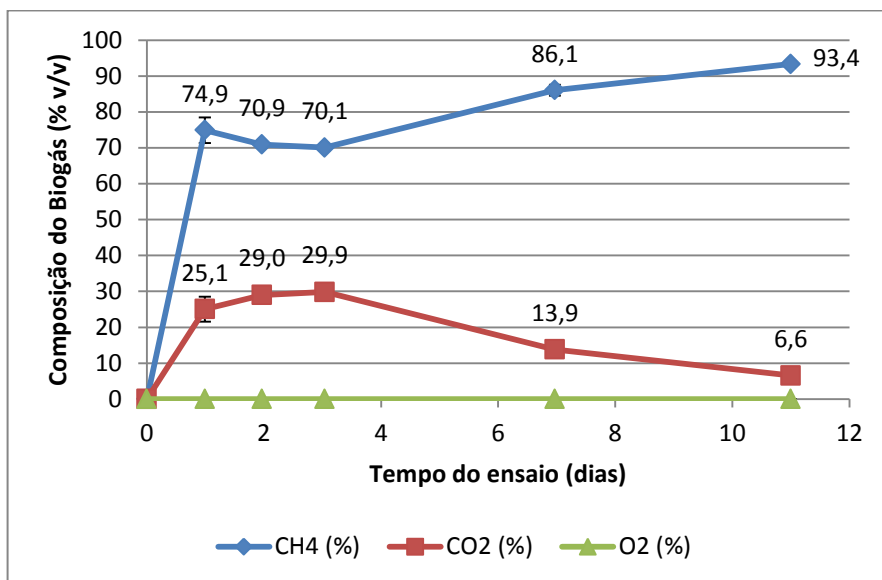


Figura 3.10- Composição média e desvios-padrão do biogás, em CH_4 , CO_2 e O_2 , nos dois replicados do ensaio E122.20.

A Figura 3.11 apresenta a variação da composição do biogás, relativamente aos gases H_2S , CO e H_2 , ao longo dos dois replicados do ensaio E122.20.

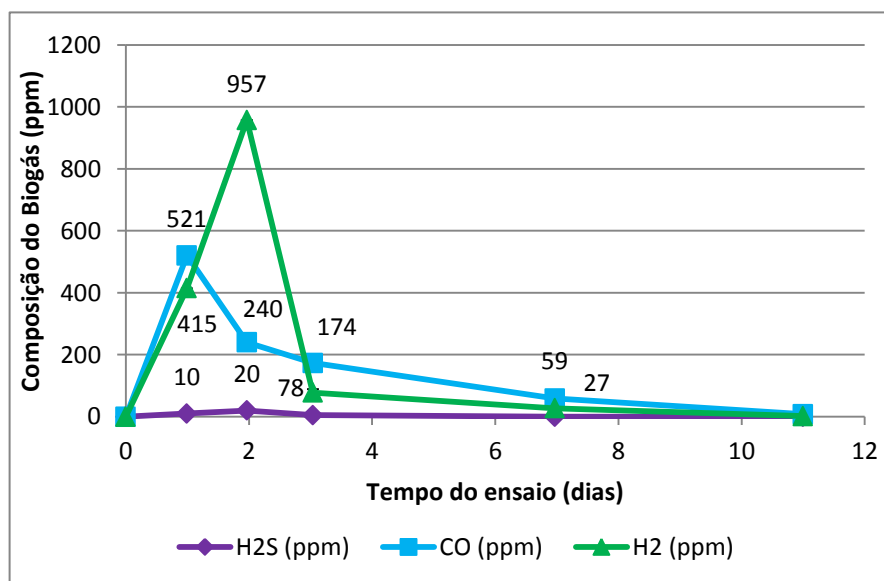


Figura 3.11- Composição média e desvios-padrão do biogás em H_2S , CO e H_2 dos dois replicados do ensaio E122.20.

A presença do gás sulfídrico foi praticamente vestigial ao longo dos dois replicados. Observou-se um pico de produção de CO no primeiro dia dos replicados, com 521 ppm, e um pico de composição do H₂ no segundo dia dos replicados, com 957 ppm.

A partir do terceiro dia até ao final dos ensaios, verificou-se um decréscimo de ambos os gases, justificado pela redução progressiva dos processos fermentativos e pela utilização do H₂ na fase metanogénica.

A quantificação média do biogás que foi produzido nos dois replicados do ensaio E122.20, em termos de volume produzido de biogás, de volume produzido de metano e do caudal diário de metano, é apresentada na Tabela 3.7.

Tabela 3.7- Quantificação média do volume de biogás, volume de metano e caudal diário de metano do ensaio E122.20 (valores: $\bar{x} \pm \sigma$, com n=2).

| Tempo de ensaio (dias) | E122.20 | | |
|------------------------|--|---|---|
| | Volume médio de biogás ⁽¹⁾ (cm ³) | Volume médio de CH ₄ ⁽²⁾ (cm ³) | Caudal médio diário CH ₄ (cm ³ .dia ⁻¹) |
| 1,0 | 809±10 | 606±36 | 612±36 |
| 2,0 | 332±59 | 236±44 | 241±36 |
| 3,0 | 322±15 | 225±8 | 211±12 |
| 7,0 | 2192±59 | 1886±18 | 480±18 |
| 11,0 | 391±54 | 365±50 | 91±13 |

(1) Volume de biogás produzido no intervalo de tempo que decorreu entre a leitura anterior e a que foi efetuada nesse dia de ensaio;

(2) Volume de metano produzido no intervalo de tempo que decorreu entre a leitura anterior e a que foi efetuada nesse dia de ensaio.

(3) Volume de metano produzido no intervalo de tempo que decorreu entre a leitura anterior e a que foi efectuada nesse dia de ensaio.

\bar{x} : média; σ : desvio-padrão; n: número de replicados.

Foi observada, nas primeiras 24 horas dos ensaios, uma produção elevada de biogás, com 809±10 cm³. Uma segunda fase foi observada entre os segundo e terceiro dias, com uma produção mais reduzida, correspondendo a 332±59 cm³ e 322±15 cm³, respetivamente.

Entre o terceiro dia e o sétimo dia observou-se um aumento significativo da produção de biogás, tendo-se atingido o valor máximo de 2192±59 cm³. A partir deste dia, até ao final do ensaio,

observou-se uma diminuição na produção de biogás, acabando o ensaio com um volume de $391 \pm 54 \text{ cm}^3$.

A produção de metano apresentou uma evolução idêntica aos volumes de biogás, com um máximo de produção entre os terceiro e sétimo dias, com $1886 \pm 18 \text{ cm}^3$. No terceiro dia observou-se uma produção inferior, com apenas $225 \pm 8 \text{ cm}^3$.

A produção média diária de metano encontra-se representada na Figura 3.12.

Registou-se uma produção média diária máxima de metano no primeiro dia dos ensaios replicados ($612 \pm 36 \text{ cm}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$), diminuindo a partir deste dia gradualmente até ao final do ensaio. O ensaio apresentou uma produção média diária de $302 \text{ cm}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$.

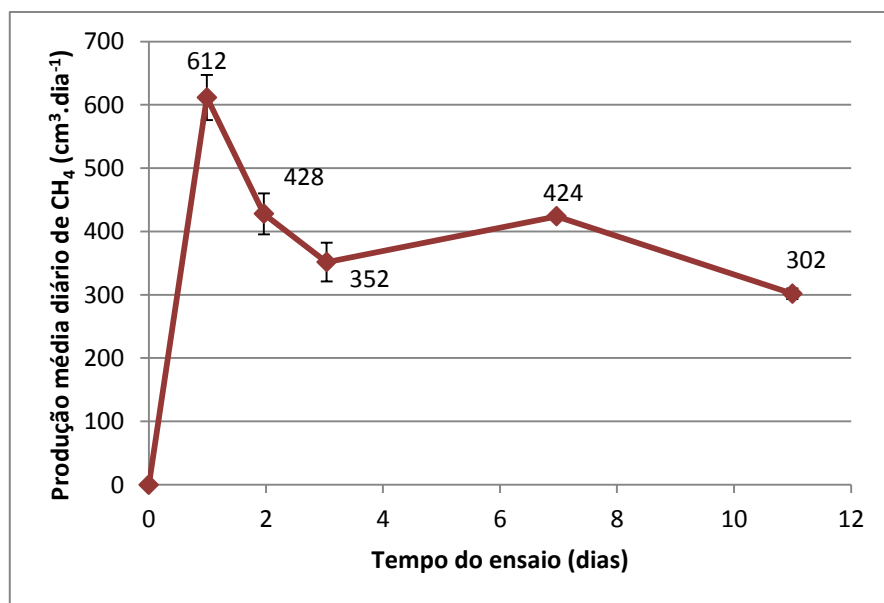


Figura 3.12- Produção média diária e desvios-padrão de metano no ensaio E122.20.

Na Tabela 3.8 apresentam-se os rendimentos de produção de biogás e metano, em termos de CQO e SV removidos.

No ensaio E122.20, obteve-se um rendimento de produção de biogás de $638 \pm 66 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{CQO}_{\text{removida}}$ e de $531 \pm 21 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{SV}_{\text{removidos}}$.

Em termos de rendimento de produção de metano, obteve-se um valor de $524 \pm 64 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{CQO}_{\text{removida}}$ e $435 \pm 8 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{SV}_{\text{removidos}}$.

Tabela 3.8- Rendimentos de produção de biogás e metano em termos de CQO removida e SV removidos do ensaio E122.20 (valores: $\bar{x} \pm \sigma$, com $n=2$).

| E122.20 | |
|--|--------------|
| Rendimento produção de biogás ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{CQO}_{\text{removida}}$) | 638 ± 66 |
| Rendimento produção de CH_4 ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{CQO}_{\text{removida}}$) | 524 ± 64 |
| Rendimento produção de biogás ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{SV}_{\text{removidos}}$) | 531 ± 21 |
| Rendimento produção de CH_4 ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{SV}_{\text{removidos}}$) | 435 ± 8 |
| \bar{x} : média; σ : desvio-padrão; n: número de replicados. | |

Os resultados obtidos são comparados com ensaios realizados na gama mesófila uma vez que não foi encontrado na bibliografia outros ensaios, com resíduos de casca de batata e batata, na gama termófila. Nestas condições os resultados obtidos na presente dissertação podem ser tendencialmente superiores aos que se encontram referidos na bibliografia, para ensaios na gama de temperaturas mesófilas.

De um modo geral, os resultados obtidos foram superiores aos resultados de outros autores para o mesmo substrato. Um estudo sobre o potencial bioquímico de metano, a $37,5^\circ\text{C}$, de resíduos de polpa de batata, mistura de polpa e casca de batata e a água proveniente do processamento da batata apresentou uma produção de metano de 332, 377 e 323 $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1} \text{SV}$, respetivamente (Kryvoruchko *et al.*, 2009). Os resíduos de polpa de batata foram posteriormente submetidos a outro estudo, onde se efetuou uma autoclavagem preliminar a 107°C , durante 15 minutos, tendo ocorrido uma produção de metano de 373 $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1} \text{SV}$. O resíduo sem pré-tratamento apresentou uma menor percentagem em metano (50,8% v/v) e maior concentração em H_2S (329 ppm) no biogás, em comparação com o resíduo pré-tratado a 107°C durante 15 minutos com 54,1 % (v/v) de CH_4 e 238 ppm de H_2S .

É importante salientar que o estudo de Kryvoruchko *et al.* (2009) foi realizado na gama mesofílica, enquanto que na presente dissertação os resíduos de casca de batata foram submetidos a uma digestão anaeróbia na gama termofílica. Esta diferença da gama de temperaturas da digestão anaeróbia pode explicar, pelo menos em parte, o maior rendimento de metano que foi obtido na presente dissertação.

3.2.3 Ensaio E122.35

Os resultados obtidos na caracterização do afluente (A122.35) e do efluente termofílico (ET122.35) para os dois replicados do ensaio E122.35 (trituração e autoclavagem a 122°C, durante 35 min) são apresentados na Tabela 3.9. Os replicados do ensaio E122.35 foram realizados com um TRH de 13,5 dias.

Tabela 3.9 – Caracterização dos afluentes e efluentes dos dois replicados do ensaio E122.35 (trituração e autoclavagem do resíduo a 122°C, durante 35 minutos).

| Parâmetro | Unidades | 1º Replicado | | 2º Replicado | |
|-------------------------------------|----------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|
| | | Afluente (A122.35) - 5 | Efluente (ET122.35) -5 | Afluente (A122.35) -6 | Efluente (ET122.35) -6 |
| ST | g.L ⁻¹ | 46,00 | 210,35 | 29,80 | 19,20 |
| SF | g.L ⁻¹ | 20,00 | 199,55 | 3,00 | 8,20 |
| SV | g.L ⁻¹ | 26,00 | 10,80 | 26,80 | 11,00 |
| CQOt | g.L ⁻¹ | 31,25 | 16,50 | 32,50 | 16,83 |
| CQOs | g.L ⁻¹ | 3,75 | 2,60 | 5,80 | 1,10 |
| CBO _{5t} | g.kg ⁻¹ | 23,21 | n.a. | 25,62 | n.a. |
| CBO _{5t} (bs)/CQOt (bs) | adi. | 0,74 | n.a. | 0,79 | n.a |
| P Total | mg P.L ⁻¹ | 177,84 | 161,83 | 139,13 | 123,51 |
| N-Kjeldahl | mg N.L ⁻¹ | 112,00 | 280,00 | 156,80 | 196,00 |

n.d.: não determinado; adi.: adimensional.

Verificou-se que no primeiro replicado ocorreu uma percentagem de remoção dos SV de 58,5%, de 26,00 g.L⁻¹ para 10,80 g.L⁻¹.

No segundo replicado registou-se uma percentagem de remoção dos ST de 35,6% e de SV de 59%. Os resultados de remoção de SV foram semelhantes em ambos os ensaios.

A CQOt e a CQOs também diminuíram do afluente para o efluente do digestor, no primeiro ensaio replicado, com taxas de remoção de 47,2% (de 31,25 g.L⁻¹ para 16,50 g.L⁻¹) e 30,6% (de 3,75 g.L⁻¹ para 2,60 g.L⁻¹), respetivamente.

O segundo replicado apresentou uma eficiência de remoção de CQOt e CQOs superior ao primeiro replicado, com uma percentagem de remoção de 48,2% (de 32,50 g.L⁻¹ para 16,83 g.L⁻¹) e 81% (5,80 g.L⁻¹ para 1,10 g.L⁻¹), respetivamente.

A CBO_5t apresentou no afluente A122.35-5 um valor de $23,21 \text{ g.kg}^{-1}$, com uma razão $\text{CBO}_5\text{t/CQOt}$ de 0,74. No afluente A122.35-6, a CBO_5t apresentou um valor de $25,62 \text{ g.kg}^{-1}$. A razão $\text{CBO}_5\text{t/CQOt}$ foi, neste ensaio, de 0,79, indicando que grande parte da matéria orgânica presente no afluente se encontrava acessível para sofrer biodegradação.

Pode-se assim concluir que, comparativamente aos dois ensaios anteriores (sem autoclavagem e com autoclavagem a 122°C , durante 20 min), este ensaio apresentou um aumento significativo na solubilização da matéria orgânica contida no resíduo de casca de batata e na sua disponibilização para sofrer biodegradação.

O fósforo apresentou uma ligeira redução entre o afluente e o efluente do digestor (de $177,84 \text{ mg.L}^{-1}$ para $161,83 \text{ mg.L}^{-1}$), no primeiro replicado. No segundo replicado, o fósforo apresentou uma remoção de 11,2%, diminuindo de $139,13 \text{ mg.L}^{-1}$ para $123,51 \text{ mg.L}^{-1}$.

Em relação ao azoto verificou-se um aumento da sua concentração dos afluentes para os efluentes do digestor anaeróbio, nos dois replicados.

Tendo em conta as concentrações de N-Kjeldahl e de P-total, pode-se concluir que se verificou défice de fósforo nos dois ensaios replicados, com proporções de N/P de 0,63/1, no primeiro replicado, e de 1,13/1, no segundo replicado.

Relativamente aos parâmetros operacionais do digestor, a evolução das médias da temperatura, pH e potencial redox dos dois replicados, para o ensaio E122.35, encontra-se esquematizada nas Figura 3.13 a Figura 3.15.

A Figura 3.13 evidencia, no início do ensaio, um decréscimo da temperatura em cerca de $1,6^\circ\text{C}$, correspondente à fase de alimentação do digestor com o resíduo fresco de casca de batata. Também neste ensaio foi observado um efeito de diminuição da temperatura devido ao fornecimento de uma nova carga de resíduo fresco ao digestor, apesar deste ter sido previamente aquecido. A partir desse momento dos ensaios replicados, a temperatura aumentou em cerca de $1,6^\circ\text{C}$, tendo o digestor funcionado num intervalo de variação de temperatura muito curto, compreendido entre $49,8^\circ\text{C}$ e $50,0^\circ\text{C}$.

Relativamente ao pH (Figura 3.14), registou-se uma ligeira descida até próximo do valor 7,0, no primeiro dia dos ensaios replicados. A partir desse ponto, o pH aumentou até atingir um valor compreendido entre 7,5 e 7,6.

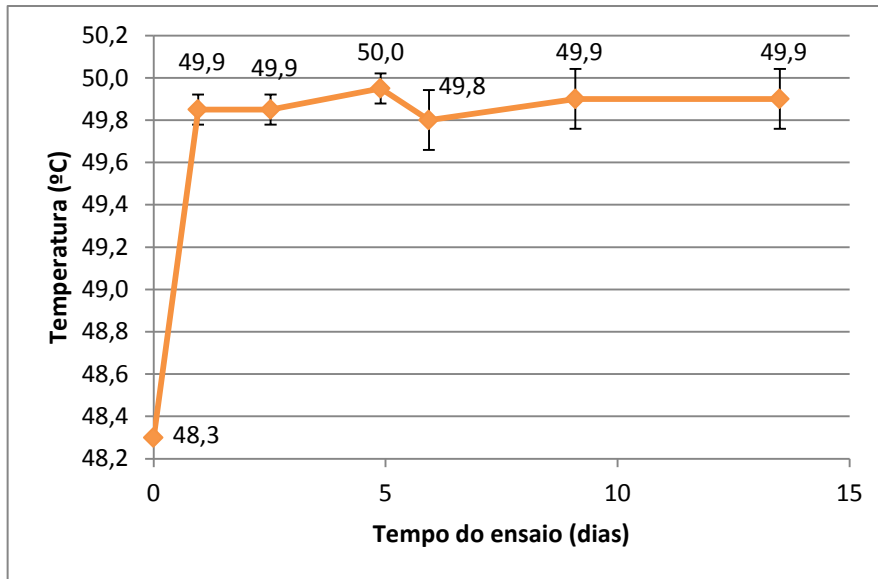


Figura 3.13- Variação da temperatura média e desvios-padrão no digestor anaeróbio, nos dois replicados do ensaio E122.35.

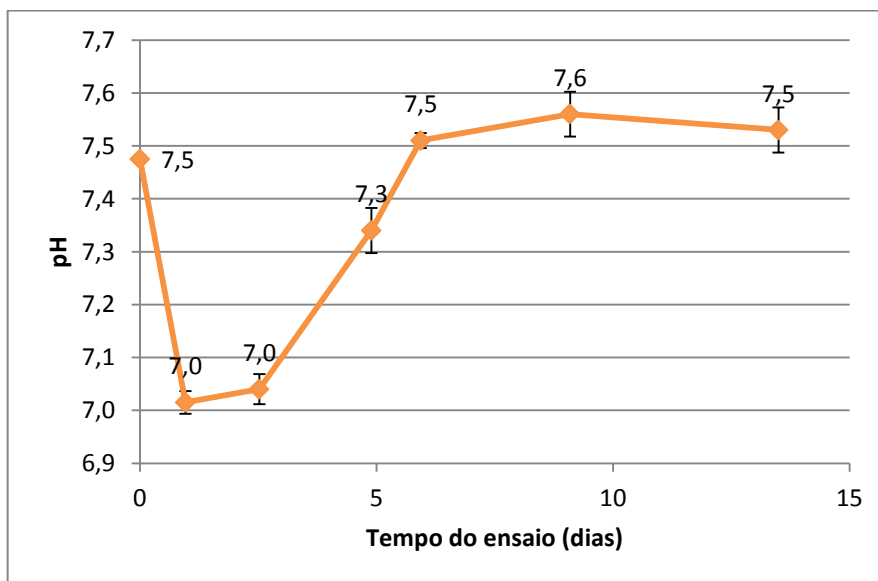


Figura 3.14- Variação do pH médio e desvios-padrão no digestor anaeróbio, nos dois replicados do ensaio E122.35.

O potencial redox (Figura 3.15) apresentou, ao longo do tempo de ensaio, uma descida gradual até -532 mV e de seguida uma ligeira subida até valores próximos de -518 mV.

Apesar desta variação, foram sempre mantidas as condições redutoras ideais para o processo de DA, uma vez que os valores se apresentaram sempre muito abaixo do valor crítico de -250 mV indicado por Deublein and Steinhauser (2008).

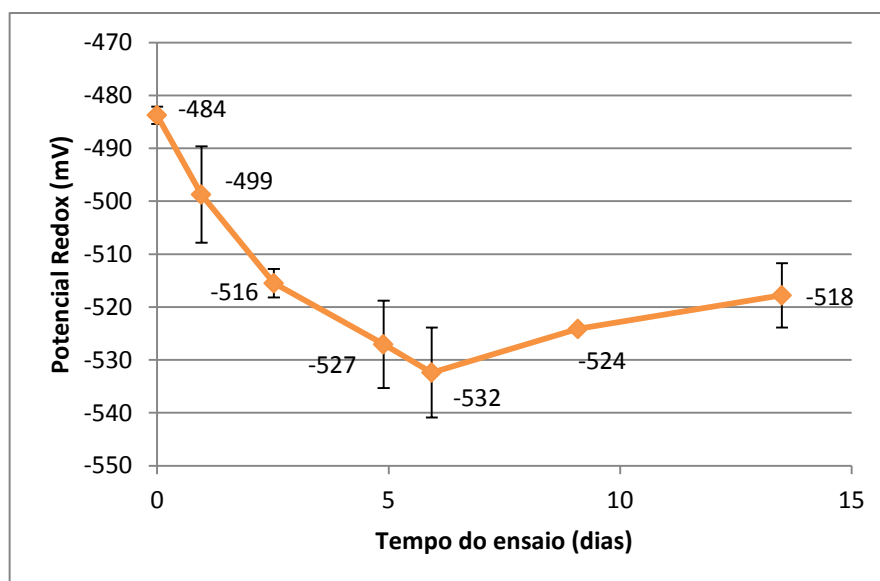


Figura 3.15- Variação do potencial redox médio e desvios-padrão no digestor anaeróbio, nos dois replicados do ensaio E122.35.

A Figura 3.16 apresenta a variação da composição do biogás, relativamente aos gases CH_4 , CO_2 e O_2 , ao longo dos dois replicados do ensaio E122.35.

A percentagem de metano apresentou um crescimento acentuado nas primeiras 24 h da realização dos replicados, tendo-se atingido uma percentagem de 58,3% (v/v). A partir do segundo dia verificou-se um aumento gradual até ao final da realização dos dois replicados, culminando numa percentagem máxima de 91,0% (v/v).

O CO_2 apresentou um pico de produção no terceiro dia da realização dos replicados, com 41,6% (v/v). Contudo, a partir deste dia registou-se uma redução do teor de CO_2 até ao final do ensaio.

A curva de evolução do CO_2 encontra-se em concordância com a evolução dos processos fermentativos no início de cada ciclo de DA e foi semelhante à que foi registada nos ensaios anteriormente descritos.

O O_2 apresentou sempre um valor de 0,0% (v/v), ao longo da realização dos replicados do ensaio, o que demonstra, uma vez mais, que as condições anaeróbias foram obtidas e mantidas ao longo dos ensaios, à semelhança do que aconteceu nos anteriores.

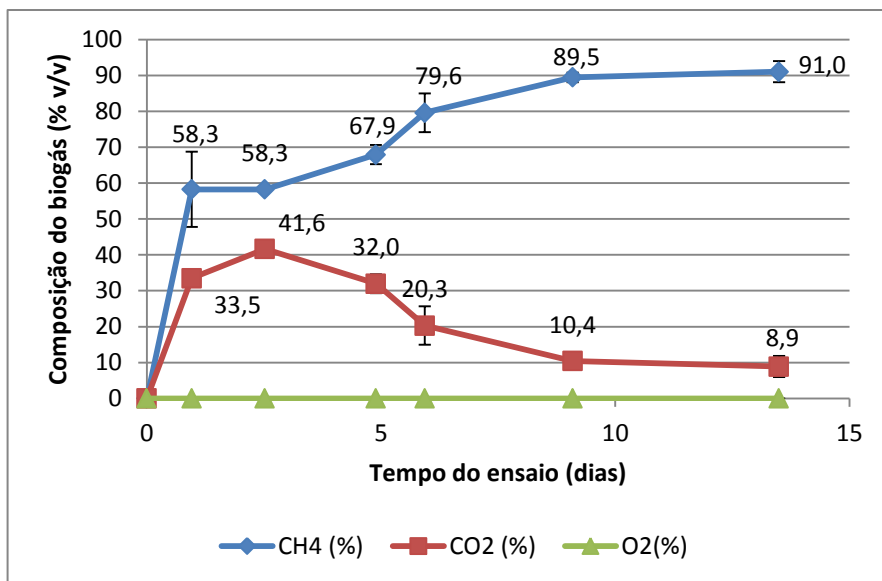


Figura 3.16- Composição média e desvios-padrão do biogás, em CH₄, CO₂ e O₂, nos dois replicados do ensaio E122.35.

A Figura 3.17 apresenta a variação da composição do biogás, relativamente aos gases H₂S, CO e H₂, ao longo dos dois replicados do ensaio E122.35.

A presença do gás sulfídrico apresentou uma composição máxima no primeiro dia, com 1330 ppm, apresentando a partir deste dia um decréscimo gradual até ao final do ensaio dos replicados. No entanto, a sua presença ao longo dos dois replicados nunca ultrapassou a percentagem de 0,17%, a qual é muito reduzida e ótima para uma eventual valorização energética do biogás.

O conteúdo do H₂S no biogás depende do processo de DA e da composição do substrato utilizado. Contudo, este gás é prejudicial para as tubagens dos digestores e toda a instalação, uma vez que é corrosivo para muitos tipos de aço, devendo ser mantido em concentrações tão baixas quanto possível (Deublein and Steinhauser, 2008). Sabe-se, contudo, que a presença de gás sulfídrico e outros gases pode estar presente no biogás entre 1 a 5%, sem que seja necessário equacionar-se a adoção de um sistema de remoção deste gás (CCE, 2000). O teor encontrado no biogás produzido no ensaio E122.35 foi sempre mais reduzido do que o limite inferior do intervalo indicado por CCE (2000).

Em relação ao monóxido de carbono e ao hidrogénio, observou-se um pico das suas percentagens no segundo dia dos ensaios para o CO, com um valor de 990 ppm, e no primeiro dia para o H₂, com um valor de 2000 ppm.

A partir do terceiro dia até ao final dos ensaios, verificou-se um decréscimo destes dois gases, evoluindo de acordo com a redução dos processos fermentativos e com o consumo do H_2 para a produção de metano, durante a metanogénese.

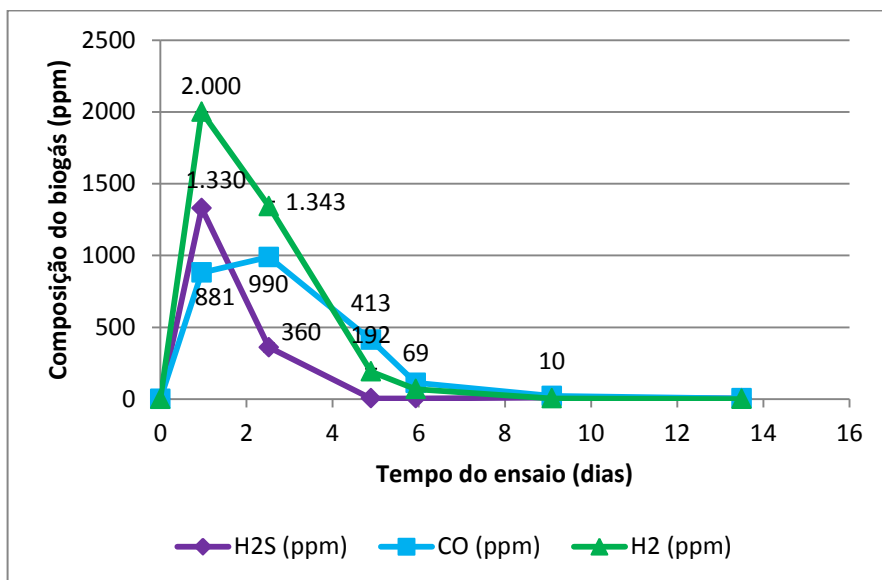


Figura 3.17- Composição média e desvios-padrão do biogás em H_2S , CO e H_2 dos dois replicados do ensaio E122.35.

Na Tabela 3.10 apresenta-se a quantificação média do biogás produzido nos dois replicados do ensaio E122.35, em termos do volume produzido de biogás, do volume produzido de metano e do caudal diário de metano.

Nas primeiras 24 h dos ensaios registou-se uma produção elevada de biogás, com $871 \pm 147 \text{ cm}^3$, diminuindo para $529 \pm 171 \text{ cm}^3$ até ao terceiro dia. Entre o terceiro dia e o quinto dia observou-se um pico de produção de biogás, com $1414 \pm 5 \text{ cm}^3$, decrescendo a partir daí até ao final dos ensaios, com um mínimo de produção no último dia, com um valor de $391 \pm 34 \text{ cm}^3$.

O volume produzido de metano sofreu várias oscilações, ao longo dos replicados do ensaio E122.35, apresentando, entre o primeiro e o terceiro dias, valores de $515 \pm 177 \text{ cm}^3$ e $308 \pm 96 \text{ cm}^3$.

A produção mais elevada de metano foi alcançada no quinto dia, com um valor de $961 \pm 41 \text{ cm}^3$. A partir deste dia até ao final dos ensaios, a produção de metano diminuiu gradualmente, até ter atingido um volume final de $356 \pm 43 \text{ cm}^3$.

Tabela 3.10- Quantificação média do volume de biogás, volume de metano e caudal diário de metano do ensaio E122.35 (valores: $\bar{x} \pm \sigma$, com $n=2$).

| Tempo de ensaio (dias) | E122.35 | | |
|------------------------|--|---|--|
| | Volume médio de biogás ⁽¹⁾ (cm ³) | Volume médio de CH ₄ ⁽²⁾ (cm ³) | Caudal médio diário CH ₄ ⁽³⁾ (cm ³ .dia ⁻¹) |
| 1,0 | 871±147 | 515±177 | 544±213 |
| 2,5 | 529±171 | 308±96 | 199±11 |
| 4,9 | 1414±5 | 961±41 | 420±119 |
| 5,9 | 899±98 | 713±30 | 691±108 |
| 9,1 | 816±558 | 726±488 | 219±44 |
| 13,5 | 391±34 | 356±43 | 81±4 |

(1) Volume de biogás produzido no intervalo de tempo que decorreu entre a leitura anterior e a que foi efetuada nesse dia de ensaio;

(2) Volume de metano produzido no intervalo de tempo que decorreu entre a leitura anterior e a que foi efetuada nesse dia de ensaio.

(3) Volume de metano produzido no intervalo de tempo que decorreu entre a leitura anterior e a que foi efetuada nesse dia de ensaio.

\bar{x} : média; σ : desvio-padrão; n : número de replicados.

A variação da produção média diária de metano encontra-se representada na Figura 3.18.

Registou-se uma produção média diária máxima de metano no primeiro dia dos ensaios (544 ± 213 cm³.dia⁻¹), diminuindo até ao terceiro dia (341 ± 115 cm³.dia⁻¹). Observou-se uma ligeira subida entre o terceiro dia e o sexto dia, com um valor de 421 ± 23 cm³.dia⁻¹. A partir do sexto dia, até ao final dos ensaios, verificou-se uma descida até um valor mínimo de 265 ± 25 cm³.dia⁻¹. O ensaio apresentou uma produção média global de 265 cm³.dia⁻¹.

Os rendimentos de produção de biogás e metano, em termos de CQO e SV removidos, encontram-se apresentados na Tabela 3.11.

Relativamente à CQO removida, obteve-se um rendimento de produção de biogás de 646 ± 50 cm³.g⁻¹ CQO_{removida} e um rendimento de produção de metano de 470 ± 48 cm³.g⁻¹ CQO_{removida}.

Em relação aos SV removidos, este ensaio apresentou um rendimento de produção de biogás de 634 ± 59 cm³.g⁻¹ SV_{removidos} e um rendimento de produção de metano de 461 ± 54 cm³.g⁻¹ SV_{removidos}.

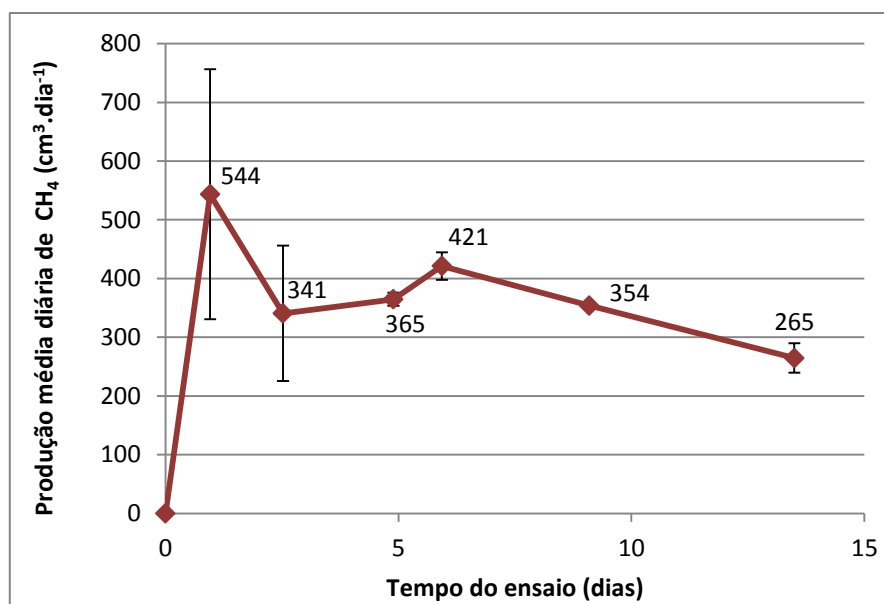


Figura 3.18- Produção média diária e desvios-padrão de metano no ensaio E122.35.

Tabela 3.11- Rendimentos de produção de biogás e metano em termos de CQO removida e SV removidos do ensaio E122.35 (valores: $\bar{x} \pm \sigma$, com $n=2$).

| E122.35 | |
|---|--------|
| Rendimento produção de biogás (cm ³ .g ⁻¹ CQO _{removida}) | 646±50 |
| Rendimento produção de CH₄ (cm ³ .g ⁻¹ CQO _{removida}) | 470±48 |
| Rendimento produção de biogás (cm ³ .g ⁻¹ SV _{removidos}) | 634±59 |
| Rendimento produção de CH₄ (cm ³ .g ⁻¹ SV _{removidos}) | 461±54 |

\bar{x} : média; σ : desvio-padrão; n: número de replicados.

3.2.4 Ensaio E122.55

Os resultados obtidos na caracterização do afluente (A122.55) e efluente termofílico (ET122.55) para os dois replicados do ensaio E122.55 (resíduo submetido a trituração e autoclavagem a 122°C, durante 55 min) são apresentados na Tabela 3.12.

Os dois replicados do ensaio E122.55 foram realizados com um TRH de 12,9 dias.

Tabela 3.12 – Caracterização dos afluentes e efluentes dos dois replicados do ensaio E122.55 (trituração e autoclavagem do resíduo a 122°C, durante 55 min).

| Parâmetro | Unidades | 1º Replicado | | 2º Replicado | |
|--------------------------------------|----------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|
| | | Afluente (A122.55) - 7 | Efluente (ET122.55) -7 | Afluente (A122.55) -8 | Efluente (ET122.55) -8 |
| ST | g.L ⁻¹ | 28,00 | 19,40 | 28,40 | 17,80 |
| SF | g.L ⁻¹ | 3,60 | 12,80 | 3,00 | 7,90 |
| SV | g.L ⁻¹ | 24,40 | 6,60 | 25,4 | 9,90 |
| CQOt | g.L ⁻¹ | 41,95 | 23,41 | 47,14 | 31,63 |
| CQOs | g.L ⁻¹ | 7,32 | 7,32 | 15,2 | 6,57 |
| CBO ₅ t | g.kg ⁻¹ | 36,61 | n.a. | 36,61 | n.a. |
| CBO ₅ t (bs)/CQOt (bs) | adi. | 0,87 | n.a. | 0,78 | n.a. |
| P Total | mg P.L ⁻¹ | 136,4 | 246,5 | 195,1 | 243,2 |
| N-Kjeldahl | mg N.L ⁻¹ | 134,4 | 196,0 | 134,4 | 392,0 |

n.d.: não determinado; n.a.: não aplicável.

No primeiro replicado do ensaio E122.55 houve uma diminuição dos ST do afluente para o efluente de 28,0 g.L⁻¹ para 19,40 g.L⁻¹, correspondendo a uma percentagem de remoção de 30,7%. Os SV apresentaram uma remoção de 73% (de 24,40 g.L⁻¹ para 6,60 g.L⁻¹).

No primeiro replicado, a CQOt apresentou uma percentagem de remoção de 44,2%, diminuindo de 41,95 g.L⁻¹ para 23,41 g.L⁻¹. A CQOs manteve o mesmo valor entre o afluente e o efluente.

O aumento do teor de azoto do afluente para o efluente pode ser justificado por uma degradação acentuada de proteínas no digestor. O fósforo também apresentou um aumento do afluente para o efluente.

No segundo replicado, os ST e SV apresentaram uma percentagem de remoção de 37,3% (de 28,40 g.L⁻¹ para 17,80 g.L⁻¹) e 61,0% (de 25,40 g.L⁻¹ para 9,90 g.L⁻¹), respetivamente.

Relativamente à CQO, observou-se uma percentagem de remoção de 33% (de 47,14 g.L⁻¹ para 31,63 g.L⁻¹) relativamente à CQOt, e 56,7% (de 15,2 g.L⁻¹ para 6,57 g.L⁻¹) relativamente à CQOs. Tanto o fósforo como o azoto apresentaram um aumento das suas concentrações do afluente para o efluente.

A CBO₅t apresentou nos dois replicados, um valor de 36,61 g.kg⁻¹. As razões CBO₅t/CQOt, de 0,87 e 0,78 indicam que grande parte da matéria orgânica presente no afluente se encontrava disponível para sofrer biodegradação. Contudo, o aumento do tempo de autoclavagem, para 55

minutos, não mostrou um aumento da fração biodegradável do resíduo de casca de batata, comparativamente à autoclavagem a 122°C, durante 35 minutos.

Nas Figura 3.19 a Figura 3.21 apresentam-se as variações dos valores médios da temperatura, pH e potencial redox, no digestor anaeróbio, ao longo dos dois replicados do ensaio E122.55.

Na Figura 3.19 observa-se que a temperatura se manteve relativamente constante durante todo o período experimental (entre 49,7°C e 48,9°C), proporcionando condições favoráveis a uma estabilidade no processo de digestão. Neste ensaio, o pré-aquecimento do resíduo de casca de batata, em ambos os replicados, foi muito eficiente, uma vez que não se detetou uma diminuição da temperatura no momento da alimentação do digestor (tempo de ensaio = 0 dias).

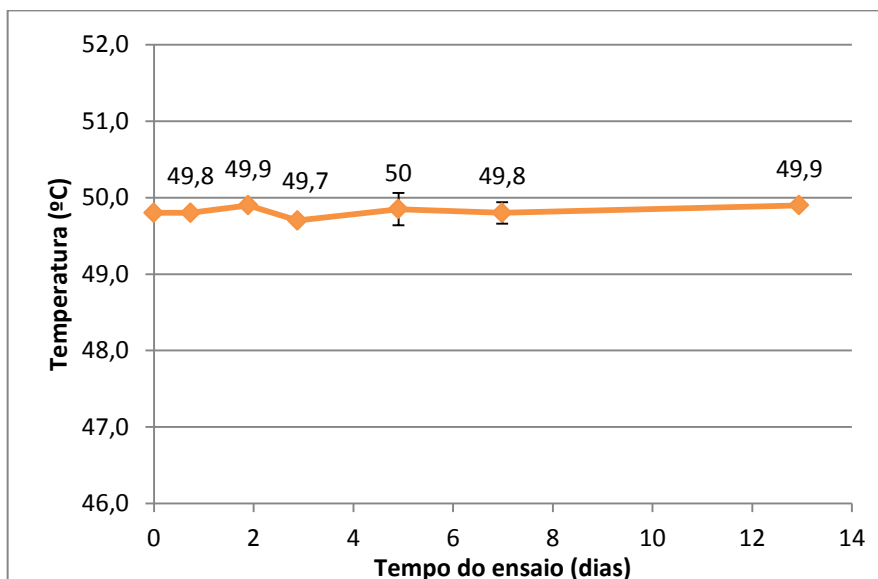


Figura 3.19- Variação da temperatura média e desvios-padrão no digestor anaeróbio, nos dois replicados do ensaio E122.55.

A variação do pH médio nos dois replicados do ensaio E122.55 encontra-se representada na Figura 3.20.

Pode-se constatar que o digestor apresentou valores estáveis de pH, a rondar o valor de 7,5, entre o 3º dia e o 13º dia de ensaios. O valor médio de pH mais elevado (8,5), que foi registado no início de cada um dos replicados, está associado ao efeito da alimentação do digestor com o resíduo de casca de batata, cujo valor de pH havia sido corrigido para um valor de $8,55 \pm 0,31$.

À semelhança do que foi registado nos ensaios referidos anteriormente, também nos replicados deste ensaio E122.55 se verificou um decréscimo do pH nas primeiras 24 horas do processo de DA.

Este decréscimo terá sido devido à intensa atividade fermentativa que conduziu à produção de CO_2 e AGV que tendem a acidificar o meio. De qualquer modo, o controlo do pH pelo sistema de adição automática de NaOH (6N) foi suficientemente eficaz para evitar que o pH descesse abaixo do valor 7,0.

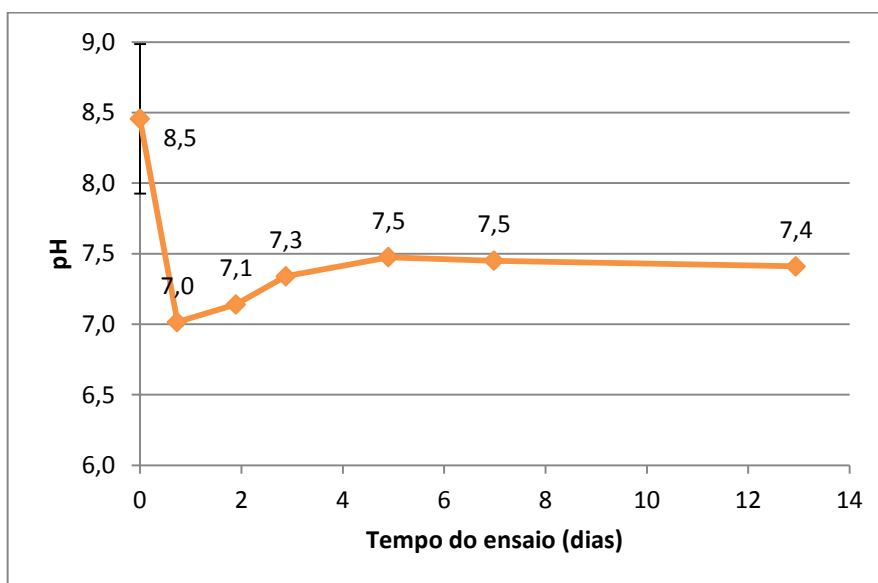


Figura 3.20- Variação do pH médio e desvios-padrão no digestor anaeróbio, nos dois replicados do ensaio E122.55.

Na Figura 3.21 apresenta-se a variação dos valores médios de potencial redox no digestor, durante os dois replicados do ensaio E122.55.

Os valores de potencial redox, obtidos durante os dois replicados do ensaio E122.55, foram propícios à manutenção de um ambiente fortemente redutor no interior do digestor anaeróbio, com valores sempre inferiores a -450 mV. No início do ensaio ($t = 0$ dias) registou-se o valor médio de potencial redox mais elevado (-474 mV), devido à alimentação do digestor com o resíduo fresco de casca de batata, o qual é predominantemente um ambiente com características oxidantes devido à presença de oxigénio.

Ao longo do decurso dos replicados do ensaio E122.55, a atividade anaeróbia no interior do digestor condicionou a evolução do potencial redox para um ambiente progressivamente mais redutor, tendo-se atingido um valor médio de -545 mV no final dos ensaios.

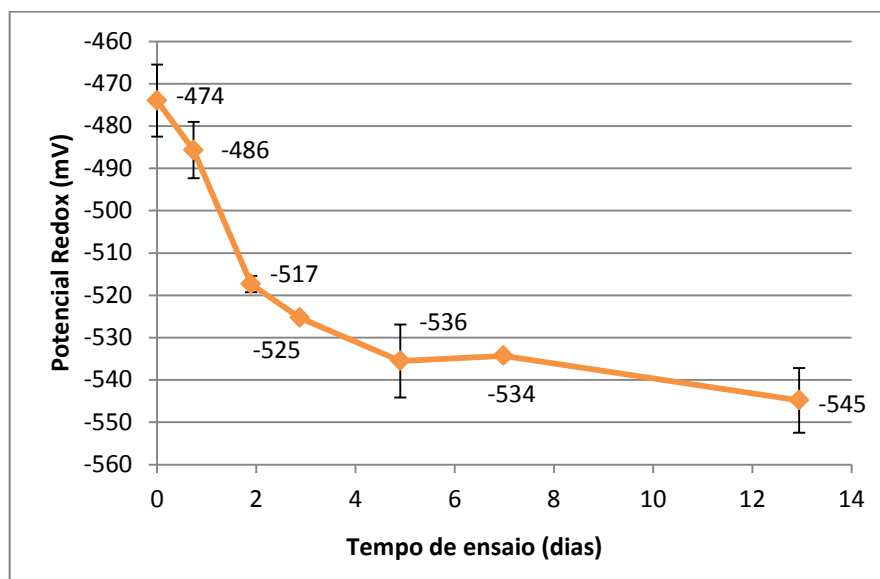


Figura 3.21- Variação do potencial redox médio e desvios-padrão no digestor anaeróbio, nos dois replicados do ensaio E122.55.

A Figura 3.22 apresenta a variação da composição do biogás, relativamente aos gases CH_4 , CO_2 e O_2 , ao longo dos dois replicados do ensaio E122.55.

A percentagem de metano apresentou um aumento muito acentuado nas primeiras 24 h da realização dos replicados, tendo-se atingido cerca de 57,4% (v/v). Observou-se, posteriormente, uma segunda fase, entre o primeiro dia e o quinto dia de ensaio, com um aumento menos acentuado do teor de metano, mas que ainda assim permitiu atingir um valor médio de cerca de 85,0% (v/v). Foi ainda registada uma terceira fase, entre o quinto dia e o final dos replicados do ensaio, na qual se observou um aumento de cerca de 8% (v/v) do teor de metano no biogás, culminando com uma percentagem máxima de 92,9% (v/v).

O CO_2 apresentou um pico de produção nas primeiras 24 h da realização dos replicados, que deverá estar associado à realização de processos fermentativos mais intensos nas fases de hidrólise e acidogénese. Contudo, ao longo da do decurso dos ensaios replicados, registou-se uma redução da percentagem de CO_2 , devido quer à redução dos processos fermentativos, quer à sua utilização na fase de metanogénese para produção de metano.

O O_2 apresentou sempre um valor de 0,0% (v/v), ao longo da realização dos replicados do ensaio, o que demonstra que as condições anaeróbias foram mantidas ao longo da realização dos dois replicados.

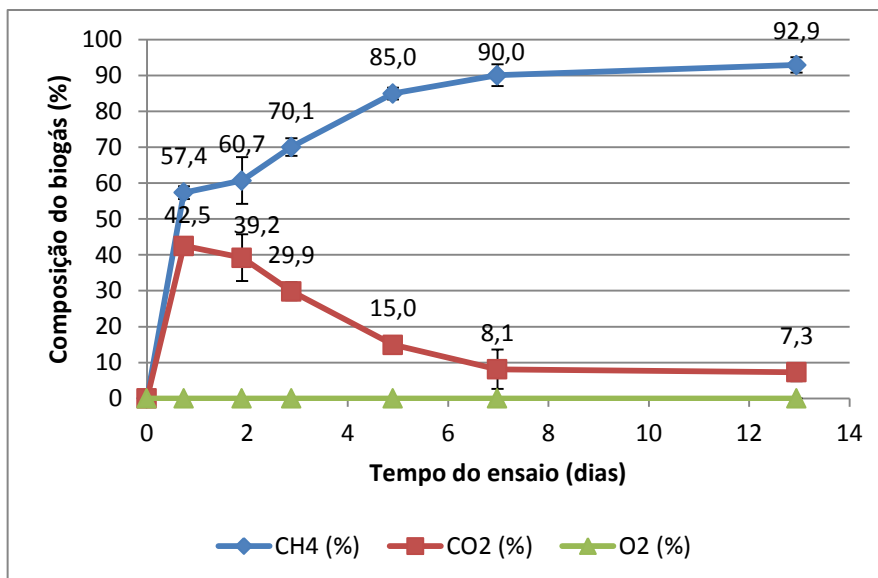


Figura 3.22- Composição média e desvios-padrão do biogás, em CH₄, CO₂ e O₂, nos dois replicados do ensaio E122.55.

A Figura 3.23 apresenta a variação da composição do biogás, relativamente aos gases H₂S, CO e H₂, ao longo dos dois replicados do ensaio E122.55.

A presença do gás sulfídrico foi praticamente vestigial ao longo dos dois replicados. Registou-se, durante quase todo o tempo de duração dos ensaios, a presença constante de monóxido de carbono e de hidrogénio, os quais apresentaram um pico de concentração nas primeiras 24 h dos ensaios e depois uma tendência de decréscimo, devido à redução progressiva dos processos fermentativos e, no caso do H₂, ao seu consumo na fase da metanogénese para a produção de CH₄.

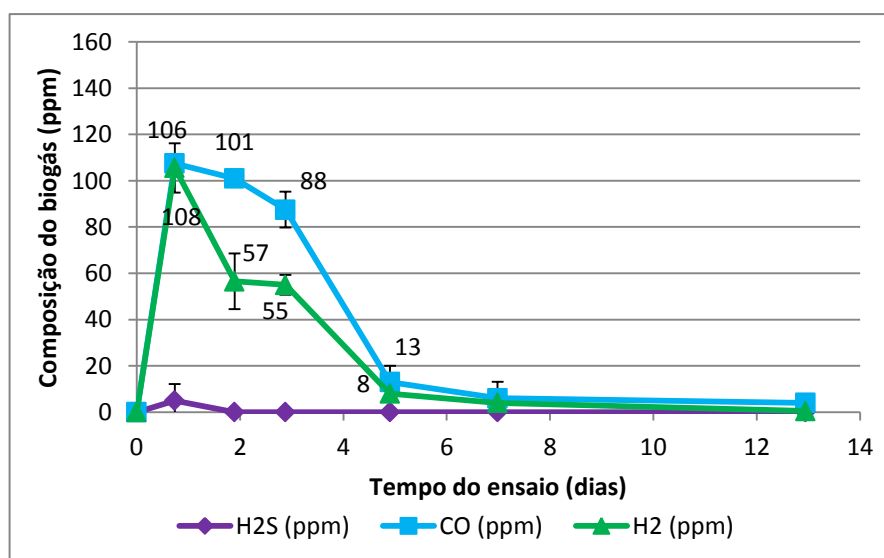


Figura 3.23- Composição média e desvios-padrão do biogás em H₂S, CO e H₂ dos dois replicados do ensaio E122.55.

Na Tabela 3.13 apresenta-se a quantificação média do biogás, produzido nos dois replicados do ensaio E122.55, em termos de volume de biogás, de volume de metano e do caudal diário de metano.

Tabela 3.13- Quantificação média do volume de biogás, volume de metano e caudal diário de metano do ensaio E122.55 (valores: $\bar{x} \pm \sigma$, com $n=2$).

| Tempo de ensaio (dias) | E122.55 | | |
|------------------------|--|---|--|
| | Volume médio de biogás ⁽¹⁾ (cm ³) | Volume médio de CH ₄ ⁽²⁾ (cm ³) | Caudal médio diário CH ₄ ⁽³⁾ (cm ³ .dia ⁻¹) |
| 0,7 | 1082±122 | 620±51 | 843±75 |
| 1,9 | 1030±186 | 632±180 | 554±201 |
| 2,9 | 1134±59 | 795±69 | 807±60 |
| 4,9 | 1321±235 | 1124±221 | 553±73 |
| 7,0 | 301±103 | 296±83 | 130±46 |
| 12,9 | 532±225 | 492±198 | 82±33 |

(1) Volume de biogás produzido no intervalo de tempo que decorreu entre a leitura anterior e a que foi efetuada nesse dia de ensaio;

(2) Volume de metano produzido no intervalo de tempo que decorreu entre a leitura anterior e a que foi efetuada nesse dia de ensaio.

(3) Volume de metano produzido no intervalo de tempo que decorreu entre a leitura anterior e a que foi efectuada nesse dia de ensaio.

\bar{x} : média; σ : desvio-padrão; n : número de replicados.

Nas primeiras 24 h registou-se uma produção bastante elevada de biogás, com 1082±122 cm³ produzidos. Entre o primeiro dia e o segundo dia observou-se uma ligeira descida na produção de biogás. Contudo, a partir do segundo dia observou-se um acréscimo na produção de biogás, que culminou com uma produção máxima média de 1321±235 cm³.

Entre o quinto e o sétimo dia observou-se um decréscimo acentuado e abrupto na produção de biogás, obtendo-se uma produção mínima de 301±103 cm³. Entre o sétimo dia e o final do ensaio observou-se uma ligeira subida, obtendo-se uma produção final de 532±225 cm³.

Na produção de metano observou-se uma evolução semelhante ao que se observou com a produção de biogás, com um máximo de produção de 1124±221 cm³ no quinto dia.

O curto período de adaptação do consórcio de bactérias ao substrato, verificado pela produção inicial acentuada de biogás e metano, pode ser justificado pela boa qualidade do inóculo utilizado, bem como pela fácil biodegradabilidade do resíduo de casca de batata.

A produção média diária de metano encontra-se representada na Figura 3.24.

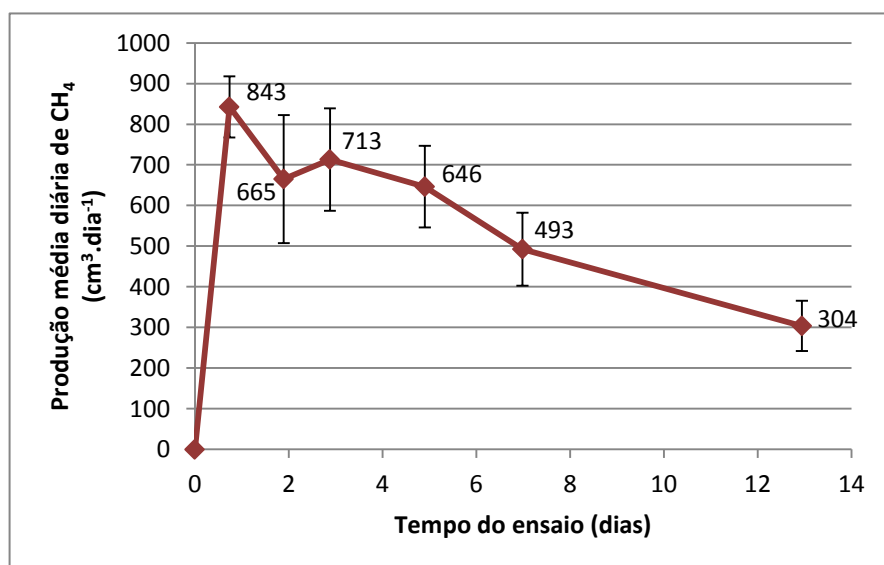


Figura 3.24- Produção média diária e desvios-padrão de metano no ensaio E122.55.

Registou-se uma produção média diária máxima, no primeiro dia dos replicados, com um valor de $843 \pm 75 \text{ cm}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$. A partir desse dia registou-se uma diminuição gradual até ao final dos ensaios. A produção média diária global foi de $304 \text{ cm}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$.

Os rendimentos de produção de biogás e metano, em termos de CQO e SV removidos, são apresentados na Tabela 3.14.

Relativamente à CQO removida, obteve-se um rendimento de produção de biogás de $633 \pm 29 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ CQO}_{\text{removida}}$ e um rendimento de produção de metano de $460 \pm 36 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ CQO}_{\text{removida}}$.

Em relação aos SV removidos, o ensaio E122.55 apresentou um rendimento de produção de biogás de $646 \pm 48 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ SV}_{\text{removidos}}$, e um rendimento de produção de metano de $470 \pm 50 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ SV}_{\text{removidos}}$.

Tabela 3.14- Rendimentos de produção de biogás e metano em termos de CQO removido e SV removidos do ensaio E122.55 (valores: $\bar{x} \pm \sigma$, com $n=2$).

| E122.55 | |
|--|--------------|
| Rendimento produção de biogás ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{CQO}_{\text{removida}}$) | 633 \pm 29 |
| Rendimento produção de CH₄ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{CQO}_{\text{removida}}$) | 460 \pm 36 |
| Rendimento produção de biogás ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{SV}_{\text{removidos}}$) | 646 \pm 48 |
| Rendimento produção de CH₄ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{SV}_{\text{removidos}}$) | 470 \pm 50 |

\bar{x} : média; σ : desvio-padrão; n : número de replicados.

3.2.5 Comparação dos principais resultados dos ensaios de digestão anaeróbia

Com o objetivo de se compreender o contributo de cada pré-tratamento na produção de biogás e de metano, torna-se interessante fazer uma comparação entre os principais resultados obtidos na digestão anaeróbia termofílica dos resíduos de casca de batata, submetidos a diferentes tempos de autoclavagem a 122°C.

Na Tabela 3.15 são apresentadas, de forma resumida, as médias dos parâmetros de eficiência do processo de digestão anaeróbia: eficiência de remoção de CQOt e SV, volumes de biogás e de metano, rendimentos de produção de biogás e de metano relativamente à CQO removida e aos SV removidos, bem como as percentagens máximas de metano obtidas na composição do biogás.

Em relação às eficiências de remoção de CQOt, o ensaio sem pré-tratamento térmico foi o que apresentou melhores resultados, com 57,7 \pm 14,2% de remoção de CQOt, seguido do ensaio E122.20 com 53,3 \pm 3,7%. Resultados mais baixos foram encontrados nos ensaios E122.55 e E122.35, com 38,5 \pm 8,0% e 23,4 \pm 3,0%, respetivamente.

Em termos de eficiência de remoção de SV, o ensaio sem pré-tratamento térmico foi o que apresentou melhor resultado, com 75,4 \pm 0,7% de remoção, seguido do ensaio E122.55 com 67,0 \pm 8%. Resultados mais baixos foram obtidos nos ensaios E122.35 e E122.20 com 58,7 \pm 0,4% e 56,1 \pm 0,9%, respetivamente.

Em termos de volume acumulado de biogás, o ensaio E122.55 foi o que apresentou o melhor resultado, com $5402 \pm 929 \text{ cm}^3$, seguindo-se o ensaio E122.35, o ensaio sem pré-tratamento térmico e o ensaio E122.20, com $4921 \pm 592 \text{ cm}^3$, $4413 \pm 890 \text{ cm}^3$ e $4046 \pm 49 \text{ cm}^3$, respetivamente. Pode-se assim constatar que os ensaios onde o resíduo de casca de batata foi submetido a um maior tempo de autoclavagem (55 e 35 minutos) foram os que permitiram melhores resultados na produção de volume acumulado de biogás.

O ensaio E122.55 permitiu um aumento do volume acumulado de biogás em 18,3% em comparação com o ensaio sem pré-tratamento térmico, enquanto que o ensaio E122.35 permitiu um aumento de 10,3% comparativamente àquele mesmo ensaio de controlo. O ensaio E122.20 apresentou uma produção de biogás mais baixa do que o ensaio de controlo, com uma diminuição de 8,3%.

Em termos de volume acumulado de metano produzido, verificou-se que a média dos dois replicados do ensaio E122.55 foi a que apresentou uma melhor produção, com $3932 \pm 802 \text{ cm}^3$ de CH_4 , correspondendo a um aumento de 22,8% em comparação com o ensaio sem pré-tratamento térmico.

Nos ensaios E122.35 e E122.20 registou-se um aumento do volume acumulado de metano em 15,3% e 8,6%, com $3580 \pm 514 \text{ cm}^3$ e $3318 \pm 105 \text{ cm}^3$ de CH_4 , respetivamente, em comparação com o ensaio sem pré-tratamento térmico ($3034 \pm 557 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4$).

Um estudo de um pré-tratamento térmico aplicado a resíduos de lamas ativadas, com condições semelhantes às estudadas na presente dissertação (autoclavagem a 121°C , durante 30 minutos) foi desenvolvido por Kim *et al.* (2003). Neste estudo, após o pré-tratamento térmico, obteve-se uma produção final de biogás de 4843 L.m^3 , a qual foi superior ao volume de 940 L.m^3 obtidos no ensaio de controlo, o qual foi realizado sem pré-tratamento térmico.

Na presente dissertação foram encontrados valores inferiores aos do ensaio de Kim *et al.* (2003), com um máximo de 2572 L.m^3 , no ensaio E122.55, seguido do ensaio E122.35, com 2343 L.m^3 e do ensaio E122.20, com 1927 L.m^3 . Os valores encontrados nos ensaios E122.55 e E122.35 foram superiores ao ensaio de controlo, realizado sem pré-tratamento térmico (2101 L.m^3).

Tabela 3.15- Resumo dos parâmetros médios de controlo avaliados durante os ensaios de digestão anaeróbia.

| Ensaio | Eficiência remoção CQOt (%) | Eficiência remoção SV (%) | Volume acumulado de biogás (cm ³) | Volume acumulado de CH ₄ (cm ³) | Rendimento de produção de biogás (cm ³ .g ⁻¹ CQO _{removida}) | Rendimento produção de CH ₄ (cm ³ .g ⁻¹ CQO _{removida}) | Rendimento produção de biogás (cm ³ .g ⁻¹ SV _{removidos}) | Rendimento produção de CH ₄ (cm ³ .g ⁻¹ SV _{removidos}) | % (v/v) CH ₄ Máxima |
|----------------------------|-----------------------------|---------------------------|---|--|--|--|---|--|--------------------------------|
| Sem pré-tratamento térmico | 57,7±14,2 | 75,4±0,7 | 4413±890 | 3034±557 | 250±20 | 182±19 | 370±34 | 269±31 | 87,9±1,1 |
| E122.20 | 53,3±3,7 | 56,1±0,9 | 4046±49 | 3318±105 | 638±66 | 524±64 | 531±21 | 435±8 | 93,4±0,1 |
| E122.35 | 23,4±3,0 | 58,7±0,4 | 4921±592 | 3580±514 | 646±50 | 470±48 | 634±59 | 461±54 | 91,0±3,0 |
| E122.55 | 38,5±8,0 | 67,0±8,4 | 5402±929 | 3932±802 | 633±29 | 460±36 | 646±48 | 470±50 | 92,9±2,1 |

Valo *et al.* (2004) e Climent *et al.* (2007) referiram que o fator tempo aplicado no pré-tratamento térmico exercia pouca influência nos resultados obtidos. No entanto, pela análise dos resultados obtidos na presente dissertação, pode-se constatar que o ensaio que decorreu com um resíduo autoclavado, durante 55 minutos (tempo mais extenso que foi ensaiado) foi o que apresentou melhores resultados em termos de volumes absolutos de produção de biogás e de metano, comparando com as digestões anaeróbias aplicas a resíduos autoclavados durante 20 e 35 minutos.

Em termos de percentagem máxima de metano no biogás, verificou-se que todos os ensaios apresentaram percentagens máximas superiores a 87%, o que indica que a percentagem de metano existente no biogás durante os ensaios não variou significativamente com o tempo de autoclavagem. As percentagens de metano mais elevadas foram alcançadas no ensaio E122.20 com $93,4 \pm 0,1\%$ (v/v), seguido do ensaio E122.55, com $92,9 \pm 2,1\%$ (v/v), e do ensaio E122.35, com $91,0 \pm 3,0\%$ (v/v). O ensaio sem pré-tratamento térmico apresentou uma menor percentagem máxima de CH₄, com $87,9 \pm 1,1\%$ (v/v).

Em relação aos rendimentos de produção de biogás, relativamente à CQOt removida, os resultados mais elevados foram obtidos nos ensaios E122.35 e E122.20, com $646 \pm 50 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ CQO}_{\text{removida}}$ e $638 \pm 66 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ CQO}_{\text{removida}}$, respetivamente. O ensaio E122.55 apresentou um rendimento de produção de biogás próximo do ensaio E122.20, com $633 \pm 29 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ CQO}_{\text{removido}}$. O ensaio sem pré-tratamento térmico apresentou o rendimento de biogás mais baixo, com $250 \pm 20 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ CQO}_{\text{removido}}$. Verifica-se assim que o ensaio E122.35 permitiu melhorar o rendimento de produção de biogás em 61,3% e os ensaios E122.20 e E122.55 em 60,8% e 60,5%, respetivamente.

Em termos de rendimento de produção de metano, os resultados mais elevados foram obtidos no ensaio E122.20, com $524 \pm 64 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ CQO}_{\text{removida}}$, seguido do ensaio E122.35, com $470 \pm 48 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ CQO}_{\text{removida}}$, e do ensaio E122.55, com $460 \pm 36 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ CQO}_{\text{removida}}$. O rendimento mais baixo de metano foi obtido no ensaio em que o resíduo de casca de batata não foi submetido a nenhum pré-tratamento térmico, com $182 \pm 19 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ CQO}_{\text{removida}}$. Os pré-tratamentos térmicos permitiram melhorar os rendimentos de produção de metano em 65,3% no ensaio E122.20, 61,2% no ensaio E122.35, e 60,4% no ensaio E122.55.

Em relação aos rendimentos de biogás, relativamente aos SV removidos, verificou-se que os resultados mais elevados foram encontrados nos ensaios E122.55 e E122.35, com $646 \pm 48 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ SV}_{\text{removidos}}$ e $634 \pm 59 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ SV}_{\text{removidos}}$, respetivamente. Resultados inferiores foram

registados nos ensaios E122.20 e no ensaio sem pré-tratamento térmico, com $531 \pm 21 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{SV}_{\text{removidos}}$ e $370 \pm 34 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{SV}_{\text{removidos}}$, respetivamente.

Em termos dos rendimentos de produção de metano, relativamente aos SV removidos, os resultados foram muito próximos entre si nos três ensaios com pré-tratamento térmicos, com $470 \pm 50 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{SV}_{\text{removidos}}$, $461 \pm 54 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{SV}_{\text{removidos}}$, $435 \pm 8 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{SV}_{\text{removidos}}$, para os ensaios E122.55, E122.35 e E122.20, respetivamente. O ensaio sem pré-tratamento térmico apresentou um rendimento de produção de metano de $269 \pm 31 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{SV}_{\text{removidos}}$.

Um estudo, a uma temperatura de 35°C , sobre o potencial bioquímico de metano, realizado em 23 amostras de diferentes tipos de frutas e vegetais, foi conduzido por Gunaseelan (2004). Neste estudo obteve-se um rendimento de metano, para uma amostra de cascas de batata, de $0,267 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \text{SV}$ adicionados. Embora o valor esteja expresso por unidade de massa de SV adicionados ao digestor e não em termos de SV removidos, admitindo uma percentagem de remoção de SV na ordem de 50%, pode concluir-se que no presente trabalho foram obtidos, em todos os ensaios, valores de rendimento de metano próximos ao que foi obtido por este autor.

Num estudo de Parawira *et al.* (2007), realizado em dois-estágios, com condições termofílicas, foi estudado o tratamento de resíduos sólidos de batata, de modo a determinar-se o rendimento ótimo de produção de metano. Obteve-se um rendimento máximo de metano de $0,31 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \text{CQO}$ removido. Resultados superiores foram encontrados no presente trabalho, com um máximo de $0,66 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \text{CQO}$ removida, para o ensaio E122.35. Os ensaios E122.20 e E122.55 apresentaram também resultados superiores aos encontrados por Parawira *et al.* (2007), com $0,52 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \text{CQO}$ removida. No mesmo estudo, a composição em metano variou entre 54 e 74%. Em termos de composição do biogás em CH_4 , foram obtidos melhores resultados nesta dissertação, com um teor máximo de metano de 93,4% no ensaio E122.20.

Resíduos de fruta e vegetais foram submetidos a um pré-tratamento térmico prévio à DA, a 170°C , durante 1 hora. Este pré-tratamento permitiu aumentar a produção de biogás em 18,5% (de 443 para $525 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{SV}$ adicionados). A produção em metano aumentou 16,1% (de 280,9 para $326,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{SV}$ adicionados). No mesmo estudo, com resíduos de estrume de vaca e resíduos alimentares (resíduos municipais), observou-se uma diminuição em 6,9% e 7,5%, respetivamente, na produção de metano, após o pré-tratamento (Qiao *et al.*, 2011). Os autores concluíram que as eficiências de produção de biogás, bem como os restantes parâmetros operacionais de um digestor anaeróbio, dependem não só de fatores externos, mas também da composição do substrato utilizado e da qualidade do inóculo.

No presente estudo, os pré-tratamentos permitiram um aumento de 42,7%, 41,6% e 30,3% nos rendimentos de produção de biogás, relativamente aos SV removidos, para os ensaios E122.55, E122.35 e E122.20, respetivamente. Os pré-tratamentos térmicos permitiram ainda melhorar em 42,8%, 41,6% e 38,2% os rendimentos de produção de metano, relativamente aos SV removidos, para os ensaios E122.55, E122.35 e E122.20, respetivamente.

Resultados menos favoráveis e contrários aos da presente dissertação, foram obtidos num estudo com resíduos de uma mistura de fruta e vegetais, pré-tratados a 175°C, durante 60 minutos, realizado por Liu *et al.* (2012). Na DA aplicada a este substrato pré-tratado obteve-se uma diminuição na produção de metano em 11,7%, devido a produção de melanoíginas, associadas às elevadas temperaturas do pré-tratamento térmico. Contudo, no mesmo estudo, o pré-tratamento foi aplicado a resíduos de lamas ativadas, tendo-se obtido um aumento na produção de metano, em 34,8%, quando comparado com a DA das lamas não submetidas a nenhum pré-tratamento.

Substratos vegetais de sub-produtos de agricultura (trigo, cevada, palha e milho) foram submetidos a diferentes pré-tratamentos térmicos, que consistiram numa autoclavagem a 90°C e 120°C, durante 30 minutos (Menardo *et al.*, 2012). Neste estudo, o tratamento térmico no milho e arroz não afetou o rendimento de metano em termos de volume total ou na aceleração da degradação da matéria orgânica. Contudo, na cevada, o pré-tratamento permitiu um aumento de 40% no rendimento de metano.

De uma forma geral, os ensaios anaeróbios que apresentaram melhores resultados em termos de volumes absolutos de biogás e de gás metano foram os ensaios E122.55 e o E122.35. O ensaio E122.55 apresentou uma produção de biogás e de metano superior ao E122.35 em apenas 8,9% e 8,95%, respetivamente. No entanto, em termos práticos, realizar um autoclavagem a um resíduo durante 55 minutos, a 122°C, é uma operação com custos elevados, devido aos maiores gastos energéticos associados, comparando com uma autoclavagem durante 35 minutos. Como tal, e visto que o ensaio E122.35 também apresentou resultados bastante favoráveis em termos de produção de volumes de biogás e metano, este pré-tratamento poderá ser uma escolha inicial vantajosa e com menores custos energéticos associados à autoclavagem, uma vez que o tempo de pré-tratamento é menor.

No entanto, será necessário também definir qual o destino e utilização final do biogás. Como referido no capítulo da introdução, o biogás pode ter diversos destinos finais, tais como aplicação da energia térmica para o aquecimento do digestor, ou ainda a produção de energia

elétrica, de modo a suprir as necessidades das instalações. Outra solução será a venda da energia elétrica à rede de distribuição com uma tarifa de energia renovável, e posterior compra.

Neste sentido será importante perceber quais as vantagens e desvantagens associados a cada uma destas soluções para o biogás e depois analisar se os 8,9% de produção mais elevada de biogás e os 8,95 % de produção de metano do ensaio E122.55 são importantes, ou se o ensaio E122.35 também permite tirar vantagens e obter resultados financeiros positivos.

4. CONCLUSÕES

A presente dissertação permitiu estudar o efeito de pré-tratamentos térmicos, por autoclavagem, na digestão anaeróbia de um resíduo de casca de batata.

A caracterização do resíduo de casca de batata permitiu concluir que ele era composto por 88,8% de humidade, com 11,2% (m/m) de ST e 10,6% (m/m) de SV. Uma percentagem inferior de humidade foi encontrada pelo LNEG-UEZ no mesmo resíduo, com 60,34% (m/m).

Ao nível da CQOt e CBO₅t, o resíduo de casca de batata apresentou valores de 1730 g.kg⁻¹ e 11,6 g.kg⁻¹, respetivamente. Apesar do elevado teor de substratos orgânicos apresentado pelo CQOt, estes não se encontravam totalmente disponíveis para sofrerem biodegradação, uma vez que a razão CBO₅t/CQOt foi muito reduzida (0,007). Este reduzido valor de CBO₅t/CQOt justifica todo o trabalho desenvolvido na presente dissertação, uma vez que os pré-tratamentos podem constituir alternativas viáveis para tornar os substratos orgânicos mais acessíveis à população de microrganismos que participa na DA.

O tratamento mecânico de trituração, até uma dimensão das partículas inferior a 2 mm, permitiu aumentar, de forma significativa, a fração do substrato orgânico biologicamente oxidável, comparativamente ao resíduo de casca de batata sem nenhum pré-tratamento. Esse aumento da fração biodegradável traduziu-se num aumento da razão CBO₅t/CQOt de 0,007, no resíduo bruto, para valores entre 0,45 e 0,87, nos ensaios E122.20 e E122.55, respetivamente.

Relativamente à concentração de azoto o resíduo bruto apresentou valores de 1,55% (m/m), relativamente aos resultados obtidos no DCTB-FCT-UNL, e de 2,5%, nos resultados obtidos no LNEG-UEZ. No que concerne ao fósforo, este apresentou uma concentração de 3,00 mg.g⁻¹. Com base nestes valores e no teor de carbono determinado pelo DCTB-FCT-UNL (57,6% (m/m)), o substrato apresentou uma razão C/N de 37:1. A razão C/P foi de 192:1 e a C/N/P de 192:5:1.

Com a aplicação dos pré-tratamentos térmicos por autoclavagem, a 122°C, com diferentes tempos, conclui-se que a fração orgânica biodisponível aumentou, comparativamente ao resíduo que tinha sido submetido apenas ao pré-tratamento mecânico. Os ensaios, com maiores tempos de pré-tratamento térmico, E122.55 e E122.35, permitiram aumentar a razão CBO₅t/CQOt para valores compreendidos entre 0,74 e 0,87. O ensaio E122.20 apresentou valores semelhantes ao

ensaio realizado só com trituração do resíduo (sem tratamento térmico), indicando deste modo, que as autoclavagens com maiores intervalos de tempo foram mais efetivas na solubilização da matéria orgânica contida nos resíduos de cascas de batata, e conseqüentemente na sua disponibilização para biodegradação.

A elevada produção de biogás e gás metano mostrou que a população de microrganismos não foi inibida durante o processo de DA dos resíduos submetidos a autoclavagem, e que apresentava uma boa aptidão para degradar este substrato. Os resultados mais elevados, em termos de volumes acumulados de biogás e gás metano, foram alcançados no ensaio E122.55, com $5402 \pm 929 \text{ cm}^3$ de biogás e $3932 \pm 802 \text{ cm}^3$ de metano, e no ensaio E122.35, com $4921 \pm 592 \text{ cm}^3$ de biogás e $3580 \pm 514 \text{ cm}^3$ de metano.

Pode-se assim concluir que os pré-tratamentos térmicos com maiores tempos de autoclavagem (35 e 55 minutos) foram efetivos para melhorar o volume acumulado de biogás produzido, com um aumento máximo de 18,3%, no ensaio E122.55, e 10,3%, no ensaio E122.35, em comparação com o ensaio sem pré-tratamento térmico ($4413 \pm 890 \text{ cm}^3$).

Em termos de volume acumulado de metano, os ensaios E122.55, E122.35 e E122.20 permitiram um aumento de 22,8%, 15,3% e 8,6%, relativamente ao ensaio de controlo.

Em relação às percentagens de metano presentes no biogás, conclui-se que os pré-tratamentos térmicos apresentaram, entre si, um efeito reduzido nos teores máximos de metano, com um máximo de $93,4 \pm 0,1\%$ (v/v), no ensaio E122.20, seguido do ensaio E122.55, com $92,9 \pm 2,1\%$ (v/v), e do ensaio E122.35, com $91,0 \pm 3,0\%$ (v/v). Contudo, eles permitiram aumentar o teor de metano no biogás comparativamente ao resíduo não submetido a nenhum pré-tratamento térmico ($87,9 \pm 1,1\%$ (v/v)).

Os melhores resultados em relação aos rendimentos de produção de biogás, relativamente aos SV removidos, foram obtidos nos ensaios E122.55 e E122.35, com $646 \pm 48 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ SV}_{\text{removidos}}$ e $634 \pm 59 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ SV}_{\text{removidos}}$, respetivamente. Estes resultados corresponderam a aumentos do rendimento de 42,7% e 41,6%, naqueles ensaios respetivamente, em comparação com o ensaio sem pré-tratamento térmico. Os resultados mais elevados em termos de rendimento de produção de metano foram também obtidos nos pré-tratamentos térmicos com maiores tempos de autoclavagem, E122.55 e E122.35, com 42,8% ($470 \pm 50 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ SV}_{\text{removidos}}$) e 41,6% ($461 \pm 54 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ SV}_{\text{removidos}}$) de aumento, respetivamente, comparando com o ensaio sem pré-tratamento térmico ($269 \pm 31 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ SV}_{\text{removidos}}$). Pode-se assim concluir que a autoclavagem a 122°C ,

durante 35 min e 55 min, teve um efeito muito positivo no rendimento de produção de biogás, relativamente aos SV removidos.

Os resultados mais elevados dos rendimentos de produção de biogás, relativamente à CQO removida, foram obtidos nos ensaios E122.35 e E122.20, com $646 \pm 50 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ CQO}_{\text{removida}}$ e $638 \pm 66 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ CQO}_{\text{removida}}$, respetivamente, permitindo um aumento de 61,3% e 60,8%, respetivamente, em comparação com o ensaio sem pré-tratamento térmico aplicado ao resíduo. Em termos de rendimento de produção de metano, os resultados mais elevados foram obtidos no ensaio E122.20, com $524 \pm 64 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ CQO}_{\text{removida}}$.

O ensaio E122.55 permitiu obter os melhores resultados de produção de volumes acumulados de biogás e metano. No entanto, o ensaio E122.35 obteve resultados muito semelhantes, com uma diferença de 8,9% na produção de biogás e de 8,95% na produção de metano. Como tal, justifica-se a aplicação do ensaio E122.35 (autoclavagem a 122°C, durante 35 minutos) em detrimento das autoclavagens realizadas com um intervalo de tempo de 55 minutos, uma vez que aquela está associada a menores gastos energéticos, mas com resultados positivos em termos de rendimentos de produção de biogás e metano.

5. TRABALHO FUTURO

Durante a análise dos resultados obtidos nos ensaios laboratoriais, surgiram algumas questões que não obtiveram resposta e surgiram também novas ideias para novos trabalhos de DA, com o mesmo substrato orgânico. Descrevem-se, seguidamente, alguns dos estudos que poderão ser realizados no futuro, de forma a complementar o trabalho realizado na presente dissertação:

- a) Considerando que um dos objetivos desta dissertação foi o estudo do pré-tratamento térmico, com uma autoclavagem a uma temperatura fixa, mas com diferentes intervalos de tempo, será pertinente estudar outras temperaturas de autoclavagem. Poderão também ser estudados outros métodos de aplicação do calor ao substrato, além da autoclavagem, tais como através de vapor, aquecimento em banho termostaticado e aquecimentos por micro-ondas.
- b) Seria interessante também optar pelo estudo de outros pré-tratamentos, além do térmico. O estudo do pré-tratamento químico seria uma opção interessante, testando este pré-tratamento à temperatura ambiente e combinando-o com diferentes temperaturas (pré-tratamento termoquímico), fazendo variar igualmente a concentração do reagente utilizado.
- c) De modo a compreender-se a ocorrência de eventuais episódios de inibição da DA, seria pertinente estudar-se a produção de ácidos gordos voláteis durante o processo de digestão anaeróbia.
- d) Será útil realizar o estudo de uma co-digestão dos resíduos de casca de batata com outros resíduos vegetais. A co-digestão é um método de valorização orgânico, que permite o tratamento de misturas de diferentes resíduos que são submetidos em conjunto à DA e em muitos casos. O resíduo de casca de batata é um resíduo que apresenta resultados favoráveis no processo de DA. Como tal, será interessante perceber a influência deste substrato na estabilização anaeróbia de outros, com carências ao nível da razão C/N, uma limitação importante na DA de alguns resíduos sólidos orgânicos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADENE. 2002. *Forum “Energias Renováveis em Portugal”- Relatório Síntese*, ADENE - Agência para a Energia, Lisboa 18-20.
- Alves, M., Mota, M. and Novais, J. 1995. Técnicas de caracterização e estudo de digestores anaeróbios. *Boletim de Biotecnologia*, 52, 25-39.
- Alves, M. 1998. *Estudo e caracterização de digestores anaeróbios de leito fixo*. Dissertação de Doutoramento, Universidade do Minho, Guimarães, 41-64.
- Alves, M. e Mota, M. (2007) *Reactores para tratamento anaeróbio*. in *Reactores Biológicos - Fundamentos e Aplicações*, Fonseca, M. e Teixeira, J. (editores), Lidel, Lisboa, pp. 373-393.
- Appels, L., Baeyens, J., Degreve, J. and Dewil, R. 2008. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34, 755-781.
- Bordeleau, E. L. and Droste, R. L. 2011. Comprehensive review and compilation of pretreatments for mesophilic and thermophilic anaerobic digestion. *Water Science and Technology*, 63, 291-296.
- Bouallagui, H., Ben Cheikh, R., Marouani, L. and Hamdi, M. 2003. Mesophilic biogas production from fruit and vegetable waste in a tubular digester. *Bioresource Technology*, 86, 85-89.
- Bouallagui, H., Haouari, O., Touhami, Y., Ben Cheikh, R., Marouani, L. and Hamdi, A. 2004. Effect of temperature on the performance of an anaerobic tubular reactor treating fruit and vegetable waste. *Process Biochemistry*, 39, 2143-2148.
- Bouallagui, H., Touhami, Y., Cheikh, R. B. and Hamdi, M. 2005. Bioreactor performance in anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes. *Process Biochemistry*, 40, 989-995.
- Bouallagui, H., Lahdheb, H., Ben Romdan, E., Rachdi, B. and Hamdi, M. 2009. Improvement of fruit and vegetable waste anaerobic digestion performance and stability with co-substrates addition. *Journal of Environmental Management*, 90, 1844-1849.
- Bougrier, C., Delgenes, J. P. and Carrere, H. 2006. Combination of thermal treatments and anaerobic digestion to reduce sewage sludge quantity and improve biogas yield. *Process Safety and Environmental Protection*, 84, 280-284.
- Braun, R., Weiland, P. and Wellinger, A. 2011. Biogas from Energy Crop Digestion. *IEA Bioenergy*, Task 37.
- Carballa, M., Duran, C. and Hospido, A. 2011. Should We Pretreat Solid Waste Prior to Anaerobic Digestion? An Assessment of Its Environmental Cost. *Environmental Science and Technology*, 45, 10306-10314.

- Carrere, H., Dumas, C., Battimelli, A., Batstone, D. J., Delgenes, J. P., Steyer, J. P. and Ferrer, I. 2010. Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 183, 1-15.
- Carrilho, N. 2012. *Valorização de Bio-Resíduos Alimentares por Digestão Anaeróbia Descentralizada – Caso de Estudo: Campusda FCT/UNL*. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciência e Tecnologia - Universidade Nova de Lisboa.
- Carvalho, L., Diberardino, S. and Duarte, E. 2011. Biogas production from mediterranean crop silages. In: CISA, E. S. E. C. (ed.) *Proceedings Sardinia - Thirteenth International Waste Management and Landfill Symposium*. Italy.
- CCE 2000. Guia Técnico de Biogás. In: Energia, D. G. D. (ed.). Centro para a Conservação de Energia, Algés, 14-24; 42-44; 51-61.
- Chen, Y., Cheng, J. J. and Creamer, K. S. 2008. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology*, 99, 4044-4064.
- Climent, M., Ferrer, I., Baeza, M. D., Artola, A., Vazquez, F. and Font, X. 2007. Effects of thermal and mechanical pretreatments of secondary sludge on biogas production under thermophilic conditions. *Chemical Engineering Journal*, 133, 335-342.
- Deublein, D. and Steinhauser, A. 2008. *Biogas from Waste and Renewable Resources - An Introduction*, Wiley-VCH, Germany, 47-137.
- Dogan, I. and Sanin, F. D. 2009. Alkaline solubilization and microwave irradiation as a combined sludge disintegration and minimization method. *Water Research*, 43, 2139-2148.
- EUROOBSERVER 2010. Biogas Barometer. *Le Journal des énergies renouvelables - Systèmes Solaires*, 200, 105-119.
- Fang, C., Boe, K. and Angelidaki, I. 2011. Biogas production from potato-juice, a by-product from potato-starch processing, in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) and expanded granular sludge bed (EGSB) reactors. *Bioresource Technology*, 102, 5734-5741.
- Ferreira, V. 2010. Contribuição para o estudo da modelação da digestão anaeróbia de resíduos sólidos - Estudo da influência da geometria do reactor na cinética do processo, Lisboa, Edições Colibri/Instituto Politécnico de Lisboa, 25-71.
- Ferreira, M., Marques, I. P. and Malico, I. 2012. Biogas in Portugal: Status and public policies in a European context. *Energy Policy*, 43, 267-274.
- Ferrer, I., Ponsa, S., Vazquez, F. and Font, X. 2008. Increasing biogas production by thermal (70 degrees C) sludge pre-treatment prior to thermophilic anaerobic digestion. *Biochemical Engineering Journal*, 42, 186-192.
- Frigon, J. C., Mehta, P. and Guiot, S. R. 2012. Impact of mechanical, chemical and enzymatic pre-treatments on the methane yield from the anaerobic digestion of switchgrass. *Biomass and Bioenergy*, 36, 1-11.
- Gavala, H. N., Yenal, U., Skiadas, I. V., Westermann, P. and Ahring, B. K. 2003. Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of primary and secondary sludge. Effect of pre-treatment at elevated temperature. *Water Research*, 37, 4561-4572.

- Gunaseelan, V. N. 2004. Biochemical methane potential of fruits and vegetable solid waste feedstocks. *Biomass and Bioenergy*, 26.
- Huang, L. P., Jin, B., Lant, P. and Zhou, J. T. 2003. Biotechnological production of lactic acid integrated with potato wastewater treatment by *Rhizopus arrhizus*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 78, 899-906.
- ISR 2006. Dep. de Engenharia Electrotécnica e de Computadores Universidade de Coimbra. *Eficiência Energética e Integração Sustentada de PRE Biogás*.
- Kepp, U., Machenbach, I., Weisz, N. and Solheim, O. E. 2000. Enhanced stabilisation of sewage sludge through thermal hydrolysis - three years of experience with full scale plant. *Water Science and Technology*, 42.
- Khalid, A., Arshad, M., Anjum, M., Mahmood, T. and Dawson, L. 2011. The anaerobic digestion of solid organic waste. *Waste Management*, 31, 1737-1744.
- Kim, J., Park, C., Kim, T. H., Lee, M., Kim, S., Kim, S. W. and Lee, J. 2003. Effects of various pretreatments for enhanced anaerobic digestion with waste activated sludge. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 95, 271-275.
- Kim, J., Oh, B., Chum, Y. and Kim, S. 2006. Effects of Temperature and Hydraulic Retention Time on Anaerobic Digestion of Food Waste. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 102, 328-332.
- Kizilkaya, R. and Bayrakli, B. 2005. Effects of N-enriched sewage sludge on soil enzyme activities. *Applied Soil Ecology*, 30, 192-202.
- Kryvoruchko, V., Machmuller, A., Bodiroza, V., Amon, B. and Amon, T. 2009. Anaerobic digestion of by-products of sugar beet and starch potato processing. *Biomass and Bioenergy*, 33, 620-627.
- Lapa, N. 2011. *Material de ensino da disciplina de Bioenergia*. Mestrado em Energias Renováveis - Conversão Elétrica e Utilização Sustentáveis, FCT-UNL.
- Li, Y. B., Park, S. Y. and Zhu, J. Y. 2011. Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 821-826.
- Lin, J. G., Chang, C. N. and Chang, S. C. 1997. Enhancement of anaerobic digestion of waste activated sludge by alkaline solubilization. *Bioresource Technology*, 62, 85-90.
- Linke, B. 2006. Kinetic study of thermophilic anaerobic digestion of solid wastes from potato processing. *Biomass and Bioenergy*, 30, 892-896.
- Lipor 2009. Guia para uma gestão sustentável de resíduos. In: Porto, S. I. D. G. D. R. D. G. (ed.). Porto: Lipor.
- Liu, X., Wang, W., Gao, X. B., Zhou, Y. J. and Shen, R. J. 2012. Effect of thermal pretreatment on the physical and chemical properties of municipal biomass waste. *Waste Management*, 32, 249-255.

- Ma, J. X., Van Wambeke, M., Carballa, M. and Verstraete, W. 2008. Improvement of the anaerobic treatment of potato processing wastewater in a UASB reactor by co-digestion with glycerol. *Biotechnology Letters*, 30, 861-867.
- Mata-Alvarez, J., Mace, S. and Llabres, P. 2000. Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. *Bioresource Technology*, 74, 3-16.
- McCarty, P. 1964. Anaerobic waste treatment fundamentals – part one: chemistry and microbiology; part two: environmental requirements and control, part three: toxic materials and their control, part four: process design. *Public Works*.
- Meena, K., Kumar, V. and V K, V. 2011. Anaerobic Technology Harnessed Fully by Using Different Techniques: Review. In: IEEE (ed.) *First Conference on Clean Energy and Technology CET*. Kuala Lumpur.
- Menardo, S., Airoidi, G. and Balsari, P. 2012. The effect of particle size and thermal pre-treatment on the methane yield of four agricultural by-products. *Bioresource Technology*, 104, 708-714.
- Monte, M. 2010. *Contributo para o Estudo da Valorização Energética de Biogás em Estações de Tratamento de Águas Residuais*. Dissertação de Mestrado, FCT-UNL, 37-78.
- Monou, M., Pafitis, N., Kythreotou, N., Smith, S. R., Mantzavinos, D. and Kassinos, D. 2008. Anaerobic co-digestion of potato processing wastewater with pig slurry and abattoir wastewater. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83, 1658-1663.
- Nasir, I. M., Ghazi, T. I. M. and OMAR, R. 2012. Production of biogas from solid organic wastes through anaerobic digestion: a review. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 95, 321-329.
- Nielsen, H. B., Mladenovska, Z., Westermann, P. and Ahring, B. K. 2004. Comparison of two-stage thermophilic (68 degrees C/55 degrees C) anaerobic digestion with one-stage thermophilic (55 degrees C) digestion of cattle manure. *Biotechnology and Bioengineering*, 86, 291-300.
- Parawira, W., Murto, M., Read, J. S. and Mattiasson, B. 2004a. Volatile fatty acid production during anaerobic mesophilic digestion of solid potato waste. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79, 673-677.
- Parawira, W., Murto, M., Zvauya, R. and Mattiasson, B. 2004b. Anaerobic batch digestion of solid potato waste alone and in combination with sugar beet leaves. *Renewable Energy*, 29, 1811-1823.
- Parawira, W., Murto, M., Read, J. S. and Mattiasson, B. 2005. Profile of hydrolases and biogas production during two-stage mesophilic anaerobic digestion of solid potato waste. *Process Biochemistry*, 40, 2945-2952.
- Parawira, W., Murto, M., Read, J. S. and Mattiasson, B. 2007. A study of two-stage anaerobic digestion of solid potato waste using reactors under mesophilic and thermophilic conditions. *Environmental Technology*, 28, 1205-1216.
- Phothilangka, P., Schoen, M. A. and Wett, B. 2008. Benefits and drawbacks of thermal pre-hydrolysis for operational performance of wastewater treatment plants. *Water Science and Technology*, 58, 1547-1553.

- Pires, A. M. M. and Mattiazzo, M. E. 2011. Efluentes da Indústria Processadora de Batata X Preservação do Meio Ambiente. Ênfase no Uso Agrícola de Resíduos.
- Qiao, W., Yan, X., Ye, J., Sun, Y., Wang, W. and Zhang, Z. 2011. Evaluation of biogas production from different biomass wastes with/without hydrothermal pretreatment. *Renewable Energy*, 36, 3313 - 3318.
- Raynal, J., Delgenes, J. P. and Moletta, R. 1998. Two-phase anaerobic digestion of solid wastes by a multiple liquefaction reactors process. *Bioresource Technology*, 65, 97-103.
- Rodriguez-Abalde, A., Fernandez, B., Silvestre, G. and Flotats, X. 2011. Effects of thermal pre-treatments on solid slaughterhouse waste methane potential. *Waste Management*, 31, 1488-1493.
- Sawayama, S., Inoue, S., Yagishita, T., Ogi, T. and Yokoyama, S. Y. 1995. Thermochemical liquidization and anaerobic treatment of dewatered sewage-sludge. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 79, 300-302.
- Schieber, A. and Saldaña, M. 2009. Potato Peels: A Source of Nutritionally and Pharmacologically Interesting Compounds – A Review. *Global Science Books - Food*, 3, 23-29.
- Shahriari, H., Warith, M., Hamoda, M. and Kennedy, K. J. 2012. Anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste combining two pretreatment modalities, high temperature microwave and hydrogen peroxide. *Waste Management*, 32, 41-52.
- Silveira, G. 2009. *Estudo de Co-Digestão anaeróbia de lamas domésticas com o efluente da indústria da fermentação da levedura do pão da empresa Mauri Fermentos*. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.
- Strong, P. J. and Gapes, D. J. 2012. Thermal and thermo-chemical pre-treatment of four waste residues and the effect on acetic acid production and methane synthesis. *Waste Management*, 32, 1669-1677.
- Tanaka, S., Kobayashi, T., Kamiyama, K. and Bildan, M. 1997. Effects of thermochemical pretreatment on the anaerobic digestion of waste activated sludge. *Water Science and Technology*, 35, 209-215.
- Valo, A., Carrere, H. and Delgenes, J. P. 2004. Thermal, chemical and thermo-chemical pre-treatment of waste activated sludge for anaerobic digestion. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79, 1197-1203.
- Ward, A. J., Hobbs, P. J., Holliman, P. J. and Jones, D. L. 2008. Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. *Bioresource Technology*, 99, 7928-7940.
- Weiland, P. 2010. Biogas production: current state and perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 85, 849-860.
- Zhu, H., Stadnyk, A., Beland, M. and Seto, P. 2008. Co-production of hydrogen and methane from potato waste using a two-stage anaerobic digestion process. *Bioresource Technology*, 99, 5078-5084.

RECURSOS DE INTERNET CONSULTADOS

FAO - <http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID=567#ancor>, acessado em Julho de 2012.

Portal das Energias Renováveis 2001 - Atualidade: Biocombustíveis gasosos: http://www.energiasrenovaveis.com/DetailheConceitos.asp?ID_conteudo=71andID_area=2andID_sub_area=3, acessado em Setembro de 2012.